

ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОСТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ХИМИЯ

(модуль I)

Учебное пособие

Ростов-на-Дону

2015

ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОСТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Кафедра общей и клинической биохимии №1
с курсом неорганической и органической химии

З.И. Микашинович, Т.Д. Лосева, Н.Р. Телесманич,
Н.С. Ломаковский, О.Г. Саркисян, А.В. Летуновский,
Э.А. Решетникова, Т.Э. Харатян, Е.В. Ветрова

ХИМИЯ

(модуль I)

Учебное пособие

Ростов-на-Дону

2015

ББК:

УДК:

Аз

Составлено на кафедре общей и клинической биохимии №1 З.И. Микашинович, Т.Д. Лосевой, Н.Р. Телесманич, Н.С. Ломаковским, О.Г. Саркисяном, А.В. Летуновским, Э.А. Решетниковой, Т.Э. Харатян, Е.В. ветровой. Химия (модуль I): Учебное пособие / З.И. Микашинович, Т.Д. Лосева, Н.Р. телесманич, Н.С. Ломаковский, О.Г. Саркисян, А.В. Летуновский, Э.А. Решетникова, Т.Э. Харатян, Е.В. Ветрова – Ростов н/Д: Изд-во РостГМУ, 2015. – 196 с.

Учебное пособие составлено на основании Федерального государственного образовательного стандарта по специальности 060101 «Лечебное дело» и 060103 «Педиатрия» в соответствии с учебным планом по дисциплине «Химия».

Предназначено для студентов медицинских вузов.

Рецензенты:

Гафиятуллина Г.Ш., профессор по кафедре нормальной физиологии ГБОУ ВПО РостГМУ Минздрава России, д.м.н.;

Горошинская И.А., руководитель биохимической лаборатории ФГУ «Ростовский научно-исследовательский онкологический институт» Минздравсоцразвития России, д.б.н., профессор

Рекомендовано к печати редакционно-издательским Советом ГБОУ ВПО РостГМУ Минздрава России.

Утверждено центральной методической комиссией ГБОУ ВПО РостГМУ Минздрава России. Протокол №__ от _____. 2015 г.

Утверждено учебно-методическим Советом педиатрического факультета ГБОУ ВПО РостГМУ Минздрава России. Протокол №_____ от _____.2015 г.

Одобрено на заседании кафедры общей и клинической биохимии №1 с курсом неорганической и органической химии. Протокол №__ от _____2015 г.

© ГБОУ ВПО РостГМУ Минздрава России, 2015
© Микашинович З.И., Лосева Т.Д., Н.Р. Телесманич, Ломаковский Н.С., Саркисян О.Г., Летуновский А.В., Решетникова Э.А., Т.Э. Харатян, Е.В. Ветрова, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.	
БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	10
1.1. Квантово-механическая модель строения атома.....	10
1.2. Периодический закон Д.И. Менделеева.....	13
1.2.1. Периодическая система Д. И. Менделеева.....	13
1.2.2. Типы химических элементов.....	15
1.3. Химическая связь и типы взаимодействия молекул.....	17
1.3.1. Ковалентная связь.....	18
1.3.2. Ионная связь.....	19
1.3.3. Металлическая связь.....	20
1.4. Биогенные элементы.....	20
1.4.1. Классификация по количественному содержанию в организме.....	20
1.4.2. Классификация по функциональной роли в организме.....	26
1.5. Нарушения обмена микроэлементов (микроэлементозы).....	27
2. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ...29	
2.1. Термодинамические системы и процессы. Стандартное состояние.....	29
2.2. Основные понятия термодинамики: внутренняя энергия, работа, теплота.....	31
2.3. Первое начало термодинамики. Энтальпия.....	32
2.4. Закон Гесса. Применение первого начала термодинамики к биосистемам.....	34
2.5. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. прогнозирование направления самопроизвольно протекающих процессов.....	35
2.6. Примеры экзергонических и эндергонических	

процессов, протекающих в организме. Принцип энергетического сопряжения.....	37
2.7. Скорость реакции: средняя и истинная.	
Закон действующих масс.....	38
2.8. Классификация реакций, применяющихся в кинетике.....	41
2.9. Зависимость скорости реакции от концентрации.	
Молекулярность элементарного акта реакции.	
Порядок реакции. Кинетические уравнения реакций первого и нулевого порядков. Период полупревращения.....	44
2.10. Зависимость скорости реакции от температуры.	
Температурный коэффициент скорости реакции и его особенности для биохимических процессов.	
Энергия активации.....	47
2.11. Катализ гомогенный и гетерогенный.	
Ферментативный катализ.....	50
2.12. Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции.....	53
2.13. Константа химического равновесия. Прогнозирование смещения химического равновесия.....	54
3. РАСТВОРЫ: КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА, СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	56
3.1 Особенности физико-химических свойств воды.....	56
3.2. Растворимость, коэффициент растворимости.	
Факторы, от которых зависит растворимость веществ.....	59
3.3. Способы выражения концентрации растворов.....	62
3.4. Коллигативные свойства растворов.....	65
3.5. Теория растворов и сильных электролитов. Ионная сила растворов, коэффициент активности и активность ионов.....	73
3.6. Электрическая проводимость растворов. Жидкости и ткани	

организма, как проводники электричества второго рода.....	76
3.7. Ионное произведение воды.....	79
3.8. Методы определения рН растворов. Индикаторы.....	81
3.9. Гетерогенные равновесия. Константа растворимости. Условия образования и растворения осадков.....	84
4. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ И ПРОЦЕССОВ В ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ.....	85
4.1. Протолитическая теория кислот и оснований. Протолитические реакции. Понятия о кислотах и основаниях.....	85
4.2. Ионизация слабых кислот и оснований. Константа диссоциации слабых кислот и оснований. Закон разведения Оствальда.....	96
4.3. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза.....	98
4.4. Амфолиты. Изоэлектрическая точка.....	103
4.5. Понятие о буферном действии, гомеостазе и стационарном состоянии живого организма.....	103
4.6. Буферные системы: определение, классификация.....	105
4.7. Зона буферного действия и буферная емкость. Расчет рН протолитических систем.....	107
4.8. Механизм действия буферных систем.....	109
4.9. Буферные системы крови: гидрокарбонатная, фосфатная, гемоглобиновая, белковая.....	110
4.10. Механизм сопряженного действия буферных систем.....	112
4.11. Понятие о кислотно-основном состоянии организма: рН крови, ацидоз, алкалоз, щелочной резерв крови.....	112
5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	118
5.1. Типы окислительно-восстановительных (редокс) реакций в организме человека.....	118
5.2. Механизм возникновения электродного и	

редокс-потенциалов. Уравнения Нернста-Петерса.....	119
5.3. Сравнительная сила окислителей и восстановителей. Прогнозирование направления редокс-процессов по величинам редокс-потенциалов.....	123
5.4. Физико-химические принципы транспорта электронов в электронотранспортной цепи митохондрий.....	125
5.5. Основные положения координационной теории Вернера. Природа химической связи в комплексных соединениях.....	127
5.6. Классификация и номенклатура комплексных соединений.....	134
5.7. Изомерия и пространственное строение комплексных соединений.....	137
5.8. Полидентатные лиганды. Хелатирование. Конкуренция за лиганд или за комплексообразователь.....	140
5.9. Классы комплексных соединений: внутрикомплексные, макроциклические, многоядерные, сэндвичевые.....	143
5.10. Устойчивость комплексных соединений в растворах. Константа нестойкости комплекса.....	147
5.11. Представления о строении металлоферментов и других биокомплексных соединений.....	149
6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ.....	152
6.1. Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение Сорбция. Абсорбция. Адсорбция.....	152
6.2. Адсорбция. Уравнение Ленгмюра	154
6.3. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-неактивные вещества. Правило Траубе.....	160
6.4. Дисперсные системы и их классификация.....	162
6.5. Получение лиофобных коллоидных растворов. Образование и строение мицелл.....	165
6.6. Свойства лиофобных коллоидных растворов:	

молекулярно-кинетические, оптические, диализ, электродиализ.....	169
6.7. Устойчивость коллоидных растворов: седиментационная, агрегативная. Факторы, влияющие на устойчивость лиозолей.....	173
6.8. Коагуляция. Пептизация.....	176
6.9. Грубодисперсные системы: суспензии, эмульсии, аэрозоли.....	184
6.10. Электрокинетические явления в дисперсных системах: электрофорез, электроосмос.....	186
6.11. Мембраны и кровь как грубодисперсные системы.....	189
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	195

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие: «Химия (модуль I)» структурировано согласно разделам рабочей программы по учебной дисциплине: «Химия», содержит информационный блок к каждому практическому занятию.

Учебное пособие составлено на основании Федерального государственного образовательного стандарта по специальности 060101 «Лечебное дело» и 060103 «Педиатрия» в соответствии с учебным планом по дисциплине «Химия».

Предназначено для студентов медицинских вузов.

1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1.1. Квантово-механическая модель строения атома

В основу КММ положена квантовая теория атома, согласно которой электрон обладает как свойствами частицы, так и свойствами волны (о местоположении электрона в определенной точке можно судить не точно, а с определенной долей вероятности). Поэтому в КММ орбиты Бора заменили орбиталями («электронные облака» - области пространства в которых существует вероятность пребывания электрона). Состояние электрона в атоме описывают с помощью 4 чисел, которые называют квантовыми.

Таблица 1.1.

Квантовые числа

Квантовое число	Символ	Описание	Значения
Главное	n	Энергетический уровень орбитали	Положительные целые числа: 1, 2, 3...
Орбитальное	l	Форма орбитали	Целые числа от 0 до n-1
Квантовое	m	Ориентация	Целые числа от -1 до +1
Спиновое	ms	Спин электрона	+1/2 и -1/2

Главное квантовое число n описывает среднее расстояние от орбитали до ядра; энергетическое состояние электрона в атоме. Чем больше значение n, тем выше энергия электрона и больше размер электронного облака. Если в атоме несколько электронов с одинаковым n, то они образуют электронные облака одинакового размера - электронные оболочки.

Орбитальное квантовое число l (азимутальное) описывает форму

орбитали, которая зависит от n .

Орбитальное число l может принимать целочисленные значения в диапазоне от 0 до $n-1$. Например, при $n=2$: $l=0$ $l=1$.

Значение l определяет форму орбитали, а n - ее размер

Орбитали, имеющие одинаковое n , но разные l , называют энергетическими подуровнями и обозначают буквами латинского алфавита:

Таблица 1.2.

Энергетические подуровни

l	Энергетический подуровень
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g

Состояние электрона в атоме для различных главных и орбитальных квантовых чисел принято записывать следующим образом: $2s$; $3p$; $3d$...

Магнитное квантовое число m описывает ориентацию орбиталей в пространстве. Может принимать целочисленные значения в диапазоне от $-l$ до $+l$ (включая 0).

Например:

Для $l=0$ возможно только одно значение: $m=0$. Это значит, что s -орбиталь имеет только одну пространственную ориентацию.

Для $l=1$: $m=-1;0;+1$ - p -орбиталь имеет три пространственные ориентации.

Для $l=2$: $m=-2;-1;0;+1;+2$ - d -орбиталь имеет пять пространственных ориентаций.

Спиновое квантовое число s описывает направление вращения электрона в магнитном поле: по часовой стрелке или против. На каждой орбитали может находиться только два электрона: один со спином $+\frac{1}{2}$ другой $-\frac{1}{2}$.

Таблица 1.3.

Квантовые числа для первых 3 энергетических уровней

n	l	Орбиталь	m	ms
1	0	1s	0	+1/2 -1/2
2	0	2s	0	+1/2 -1/2
2	1	2p	-1	+1/2 -1/2
			0	+1/2 -1/2
			+1	+1/2 -1/2
3	0	3s	0	+1/2 -1/2
3	1	3p	-1	+1/2 -1/2
			0	+1/2 -1/2
			+1	+1/2 -1/2
3	2	3d	-2	+1/2 -1/2
			-1	+1/2 -1/2
			0	+1/2 -1/2
			+1	+1/2 -1/2
			+2	+1/2 -1/2

На первом уровне ($n=1$) есть только s-орбиталь, на которой может находиться только 2 электрона со спинами $+1/2$ и $-1/2$. Это справедливо для s-орбитали любого уровня: 1s; 2s; 3s...

На втором энергетическом уровне ($n=2$) есть уже две орбитали s; p. На третьем ($n=3$) - три орбитали: s, p, d. и т.д. С каждым новым энергетическим уровнем добавляется новая орбиталь.

Для 2p-орбитали существует три пространственных ориентации (формы облака), на каждой из которых может находиться по два электрона (на втором энергетическом уровне может находиться не более 6 p-электронов).

Для 3d - максимум 10 d-электронов и пять форм облаков.

Главные энергетические уровни отличаются **энергией**. Чем выше уровень - тем выше энергия. С другой стороны, различные орбитали одного и того же уровня также обладают разной энергией:

Энергия электронов на орбитали 2p выше, чем на 2s

Энергия электронов на орбитали 3p выше, чем на 3s

Энергия электронов на орбитали 3d выше, чем на 3s

Энергия электронов на орбитали 3d выше, чем на 3p

Что же касается электронов «внутри орбиталей», то их энергии одинаковы (так у всех десяти электронов 3d-орбитали энергии одинаковы).

1.2. Периодический закон Д.И. Менделеева

Периодический закон – величайшее достижение химической науки, основа всей современной химии. С его открытием химия перестала быть описательной наукой, в ней стало возможным научное предвидение. Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г. Ученый сформулировал этот закон так: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Более детальное изучение строения вещества показало, что периодичность свойств элементов обусловлена не атомной массой, а электронным строением атомов. Заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства элементов. Поэтому в современной формулировке Периодический закон звучит так: **свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от порядкового номера (от величины заряда ядра их атомов).**

Выражением Периодического закона является периодическая система элементов.

1.2.1. Периодическая система Д. И. Менделеева

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева состоит из **семи**

периодов, которые представляют собой **горизонтальные последовательности** элементов, расположенные по возрастанию заряда их атомного ядра. Периоды 1, 2, 3, 4, 5, 6 содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 элемента. Седьмой период не завершен. Периоды 1, 2 и 3 называют малыми, остальные - большими.

Каждый период (за исключением первого) начинается атомами щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородным газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которому предшествует типичный неметалл. В периодах слева направо постепенно ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства, поскольку с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем уровне.

В первом периоде, кроме гелия, имеется только один элемент - водород. Его условно размещают в IA или VIIA подгруппе, так как он проявляет сходство и со щелочными металлами, и с галогенами. Сходство водорода со щелочными металлами проявляется в том, что водород, как и щелочные металлы является восстановителем и, отдавая один электрон, образует однозарядный катион. Больше общего у водорода с галогенами: водород, как и галогены, неметалл, его молекула двухатомна, он может проявлять окислительные свойства, образуя с активными металлами солеподобные гидриды, например, NaH, CaH₂.

В четвертом периоде вслед за Ca расположены 10 переходных элементов (декада Sc - Zn), за которыми находятся остальные 6 основных элементов периода (Ga - Kr). Аналогично построен пятый период. Понятие **переходный элемент** обычно используется для обозначения любого элемента с валентными d- или f-электронами.

Шестой и седьмой периоды имеют двойные вставки элементов. За элементом Ba расположена вставная декада d-элементов (La - Hg), причем после первого переходного элемента La следуют 14 f-элементов - лантаноидов (Ce - Lu). После Hg располагаются остальные 6 основных р-элементов шестого периода (Tl - Rn).

В седьмом (незавершенном) периоде за Ac следуют 14 f–элементов-актиноидов (Th - Lr). В последнее время La и Ac стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам. Лантаноиды и актиноиды помещены отдельно внизу таблицы.

Таким образом, каждый элемент в периодической системе занимает строго определенное положение, которое отмечается порядковым, или атомным, номером.

В периодической системе по **вертикали** расположены **восемь групп** (I – VIII), которые в свою очередь делятся на подгруппы - **главные**, или подгруппы А и **побочные**, или подгруппы Б. Подгруппа VIIIБ-особая, она содержит триады элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Сходство элементов внутри каждой подгруппы - наиболее заметная и важная закономерность в периодической системе. В главных подгруппах сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. При этом происходит увеличение устойчивости соединений элементов в низшей для данной подгруппы степени окисления. В побочных подгруппах – наоборот – сверху вниз металлические свойства ослабевают и увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления.

1.2.2. Типы химических элементов

Все элементы периодической системы подразделяются на четыре типа:

1. У атомов s–элементов заполняются s–оболочки внешнего слоя (n). К s–элементам относятся водород, гелий и первые два элемента каждого периода.

2. У атомов p–элементов электронами заполняются p–оболочки внешнего уровня (np). К p–элементам относятся последние 6 элементов

каждого периода (кроме первого).

3. У d-элементов заполняется электронами d-оболочка второго снаружи уровня $(n-1)d$. Это элементы вставных декад больших периодов, расположенных между s- и p-элементами.

4. У f-элементов заполняется электронами f-подуровень третьего снаружи уровня $(n-2)f$. К семейству f-элементов относятся лантаноиды и актиноиды.

Из рассмотрения электронной структуры невозбужденных атомов в зависимости от порядкового номера элемента следует:

1. Число энергетических уровней (электронных слоев) атома любого элемента равно номеру периода, в котором находится элемент. Значит, s-элементы находятся во всех периодах, p-элементы – во втором и последующих, d-элементы – в четвертом и последующих и f-элементы – в шестом и седьмом периодах.

2. Номер периода совпадает с главным квантовым числом внешних электронов атома.

3. s- и p-элементы образуют главные подгруппы, d-элементы – побочные подгруппы, f-элементы образуют семейства лантаноидов и актиноидов. Таким образом, подгруппа включает элементы, атомы которых обычно имеют сходное строение не только внешнего, но и предвнешнего слоя (за исключением элементов, в которых имеет место «провал» электрона).

4. Номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом состоит физический смысл номера группы. У элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних оболочек. Это является основным различием в свойствах элементов главных и побочных подгрупп.

5. Элементы с валентными d- или f-электронами называются переходными.

б. Номер группы, как правило, равен высшей положительной степени окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Исключением является фтор – его степень окисления равна -1 ; из элементов VIII группы только для Os, Ru и Xe известна степень окисления $+8$.

1.3. Химическая связь и типы взаимодействия молекул

Химическая связь – это взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

Основные характеристики связи:

Энергия связи (E , кДж/моль) – количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи. Чем больше энергия связи, тем устойчивее молекулы.

Длина связи – расстояние между ядрами химически связанных атомов.

Кратность связи – определяется количеством электронных пар, связывающих два атома. С увеличением кратности связи длина связи уменьшается, а прочность ее возрастает.

Валентный угол – угол между воображаемыми линиями, которые можно провести через ядра связанных атомов. Валентный угол определяет геометрию молекул.

Дипольный момент возникает, если связь образована между атомами элементов с разной электроотрицательностью и служит мерой полярности молекулы.

1.3.1. Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется путем обобществления пары электронов двумя атомами. Особенности ковалентной химической связи являются ее направленность и насыщенность. **Направленность** обусловлена тем, что атомные орбитали имеют определенную конфигурацию и расположение в пространстве. Перекрытие орбиталей при образовании связи осуществляется по соответствующим направлениям. **Насыщенность** обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов.

Различают ковалентную полярную и неполярную связь. **Ковалентная неполярная связь** образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью; обобществленные электроны равномерно распределены между ядрами взаимодействующих атомов. **Ковалентная полярная связь** образуется между атомами с различной электроотрицательностью; общие электронные пары смещены в сторону более электроотрицательного элемента.

Возможны два механизма образования ковалентной связи: 1) спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов (обменный механизм); 2) донорно-акцепторное взаимодействие, при котором общей становится электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

Часто в образовании связи участвуют электроны разных подуровней, а, следовательно, орбитали разных конфигураций. В этом случае может происходить гибридизация (смещение) электронных облаков (орбиталей). Образуются новые, гибридные облака с одинаковой формой и энергией. Число гибридных орбиталей равно числу исходных. В гибридной атомной орбитали (АО) электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрытие, приводящее к повышению энергии связи. Гибри-

дизация АО определяет пространственную конфигурацию молекул.

Так, при смешении одной s-орбитали и одной p-орбитали, образуются две гибридные орбитали, угол между которыми = 180° , такой тип гибридизации называется **sp-гибридизацией**. Молекулы, в которых осуществляется sp-гибридизация, имеют линейную геометрию (C_2H_2 , BeF_2).

При смешении одной s и двух p-орбиталей образуются 3 гибридные орбитали, угол между которыми = 120° . Такой тип гибридизации называется **sp²-гибридизацией**, ему соответствует образование плоской треугольной молекулы (BF_3 , C_2H_4).

При смешении одной s и трех p-орбиталей образуются четыре **sp³-гибридные орбитали**, угол между которыми = $109^\circ 28'$. Форма такой молекулы является тетраэдрической. Примеры таких молекул: CCl_4 , CH_4 , $GeCl_4$.

При определении типа гибридизации необходимо также учитывать неподеленные электронные пары элемента. Например, кислород в молекуле воды (H_2O) имеет sp³-гибридизацию (4 гибридных орбитали), а химическая связь с атомами водорода образована двумя электронными парами.

Возможны также более сложные виды гибридизации с участием d и f-орбиталей атомов.

1.3.2. Ионная связь

Ионная связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Ее можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи. Такая связь возникает лишь в случае большой разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов, например между катионами s-металлов I и II групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF , $CsCl$, KBr и др.).

Так как электростатическое поле иона имеет сферическую симметрию, то ионная связь не обладает направленностью. Ей также не свойст-

венна насыщенность. Все ионные соединения в твердом состоянии образуют ионные кристаллические решетки, в узлах которых каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. Чисто ионной связи не существует. Можно говорить лишь о доле ионности связи.

1.3.3. Металлическая связь

В отличие от ковалентных и ионных соединений, в металлах небольшое число электронов одновременно связывает большое число ядерных центров, а сами электроны могут перемещаться в металле. Таким образом, в металлах имеет место сильно нелокализованная химическая связь.

1.4. Биогенные элементы

Элементы, необходимые организму для построения и жизнедеятельности клеток и органов, называют биогенными элементами.

1.4.1. Классификация по количественному содержанию в организме

1. Макроэлементы – их концентрация в организме превышает 0,01% (O, C, H, N, Ca, P, K, Na, S, Cl, Mg). В абсолютных значениях (из расчета на среднюю массу тела человека в 70 кг), величины содержания этих элементов колеблются в пределах от сорока с лишним кг (кислород) до нескольких г (магний). Некоторые элементы этой группы называют «**органогенами**» (O, H, C, N, P, S) в связи с их ведущей ролью в формировании структуры тканей и органов.

Кальций (Ca) является основной составляющей костной ткани, входит в состав крови, играет важную роль в регуляции процессов роста и деятельности клеток всех видов тканей. При недостатке кальция в пище организм начинает расходовать кальций, входящий в состав костей, в ре-

зультате чего возникают костные заболевания. Соли кальция применяют при различных аллергических состояниях, для повышения свертываемости крови, для понижения проницаемости сосудов при воспалительных и экссудативных процессах, при туберкулезе, рахите, заболеваниях костной системы и т.д. Наиболее полноценными источниками кальция являются молоко и молочные продукты - творог, сыр. Хорошими источниками кальция являются яичный желток, капуста, соя, шпроты, плоды шиповника, яблони, винограда, клубники, крыжовника, инжира, женьшеня, ежевики сизой, зелени петрушки.

Калий (К) поддерживает осмотическое давление в крови, оказывает диуретическое действие. При недостатке калия в организме может возникнуть сердечная аритмия. Калий содержат яблоки, вишни, виноград винный, женьшень, крыжовник, ананасы, бананы, курага, картофель, фасоль, горох, щавель, крупа, рыба.

Магний (Mg) входит в состав костной ткани, плазмы крови, эритроцитов и в мягких тканях. Соли магния участвуют в ферментативных процессах. Диеты с повышенным содержанием солей магния оказывают благоприятное влияние на людей пожилого возраста и лиц с заболеванием сердечно-сосудистой системы, особенно с гипертонической болезнью и атеросклерозом. Магний также нормализует возбудимость нервной системы, обладает спазмолитическими и сосудорасширяющими свойствами и, кроме того, способностью стимулировать перистальтику кишечника и повышать выделение желчи, и в ионизированном состоянии находится в составе костной ткани. Магний содержится в плодах шиповника коричневого, вишни обыкновенной, винограде, инжире, крыжовнике, фасоли, овсяной и гречневой крупах, горохе. Мясные и молочные продукты характеризуются низким содержанием магния.

Натрий (Na) участвует в регуляции осмотического давления, обмена веществ, в поддержке щелочно-кислотного равновесия. Основным источником натрия – поваренная соль. Много натрия, по сравнению с другими рас-

тительными продуктами, содержится в ежевике сизой, крыжовнике.

Фосфор (P) входит в состав всех тканей организма, особенно белков нервной и мозговой тканей, участвует во всех видах обмена веществ. Фосфор поступает в организм главным образом с продуктами животного происхождения - молоком и молочными продуктами, мясом, рыбой, яйцами и др. Наибольшее количество, по сравнению с другими микроэлементами, содержится фосфора в мясе. Очень много фосфора в крыжовнике, есть в яблоках, клубнике, инжире, шиповнике коричном, ежевике сизой.

Хлориды - анионы хлора (Cl) поступают в организм человека в основном в виде хлористого натрия - поваренной соли, входят в состав крови, поддерживают осмотическое давление в крови, входят в состав соляной кислоты в желудке. Нарушения в обмене хлора ведут к развитию отеков, недостаточной секреции желудочного сока и др.

Сера (S) участвует в образовании кератина - белка, находящегося в суставах, волосах и ногтях; входит в состав почти всех белков и ферментов в организме, участвует в окислительно-восстановительных реакциях и других метаболических процессах, способствует секреции желчи в печени. Атомы серы входят в состав тиамин и биотин - витаминов группы В, а также в состав жизненно важных аминокислот - цистеина и метионина. Дефицит серы в организме человека встречается очень редко - при недостаточном употреблении продуктов, содержащих белок.

2. Микроэлементы - концентрация от 0,00001% до 0,01% (Fe, Zn, F, Sr, Mo, Cu, Br, Si, Cs, I, Mn, Al, Pb, Cd, B, Kb). Эти элементы содержатся в организме в концентрациях от сотен мг до нескольких г.

Микроэлементы входят в состав нуклеиновых кислот, обеспечивают стабильность хромосомных нитей, образуют хелатные комплексы с макромолекулами, активируют или ингибируют ферментные системы. Механизмы участия металлов в обменных процессах заключается в том, что они являются основной частью каталитически активного центра ферментов, создают или стабилизируют определенную конформацию белковой моле-

кулы, необходимую для обеспечения каталитического действия фермента, а также могут воздействовать на субстрат, изменяя его электронную структуру таким образом, что последний легче вступает в ферментативную реакцию. Металл выполняет также функцию «мостика», связывающего фермент и субстрат при образовании ими промежуточного соединения и стабилизирует это соединение.

Микроэлементы влияют на каждый из трех фундаментальных процессов передачи генетической информации - репликацию, транскрипцию и трансляцию.

Микроэлементы принимают участие в формировании реактивности организма. Железо, медь, марганец, йод, цинк, кобальт способствуют образованию антител, оказывают влияние на фагоцитарную активность лейкоцитов, разрушают и обезвреживают бактериальные токсины. Соли лития, цезия, селена, оказывают влияние на показатели неспецифической иммунологической реактивности организма - содержание лизоцима, компонента, фагоцитарную активность лейкоцитов.

Железо (Fe) входит в состав гемоглобина крови. При недостатке его в пище резко нарушается синтез гемоглобина в крови и формирование железосодержащих ферментов, развивается железодефицитная анемия. В медицине используется для лечения болезней, связанных с нарушением нормального состояния и функций крови и общего питания организма. Железо содержат такие продукты питания, как фасоль, гречневая крупа, овощи, печень, мясо, яичные желтки, зелень петрушки, белые грибы, хлебобулочные продукты, а также шиповник, яблоки, абрикосы, вишни, крыжовник, шелковица белая, клубника.

Марганец (Mn) находится во всех органах и тканях человека, особенно много его в коре мозга, сосудистой системе. Марганец участвует в белковом и фосфорном обмене, в половой функции и в функции опорно-двигательного аппарата, участвует в окислительно-восстановительных процессах, при его участии происходят многие ферментативные процессы,

а также процессы синтеза витаминов группы В и гормонов. Дефицит марганца сказывается на работе центральной нервной системы и стабилизации мембран нервных клеток, на развитии скелета, на кроветворении и реакциях иммунитета, на тканевом дыхании. Mn содержится в рябине обыкновенной, шиповнике коричневом, яблоне домашней, абрикосе, винограде винном, женьшене, клубнике, инжире, облепихе, а также хлебопродуктах, овощах, печени, почках.

Медь (Cu) влияет на рост и развитие организма, участвует в деятельности ферментов и витаминов, в тканевом дыхании и кроветворении. Медь и цинк усиливают действие друг друга. Дефицит меди вызывает нарушение образования гемоглобина, развивается анемия, нарушается психическое развитие. Содержится в айве, рябине, яблоне домашней, абрикосе обыкновенном, инжире, крыжовнике, ананасе, хурме.

Цинк (Zn) участвует в деятельности более 20 ферментов, является структурным компонентом гормона поджелудочной железы (инсулина), влияет на развитие, рост, половое развитие мальчиков, центральную нервную систему. Недостаток цинка ведет к инфантильности у мальчиков и к заболеваниям центральной нервной системы. Содержится в субпродуктах, в мясных продуктах, не шлифованном рисе, грибах, устрицах, других морских продуктах, дрожжах, яйцах, горчице, в семенах подсолнуха, хлебопродуктах, мясе, овощах, в плодах яблони домашней.

Молибден (Mo) входит в состав ферментов, оказывает влияние на вес и рост, препятствует кариесу зубов, задерживает фтор. При недостатке молибдена происходит замедление роста. Молибден присутствует в рябине черноплодной, яблоне домашней, бобовых, печени, почках, хлебопродуктах.

Йод (I) принимает участие в образовании гормонов щитовидной железы – тироксина и трийодтиронина. При недостаточном поступлении йода развивается заболевание щитовидной железы – гипотиреоз, при избыточном поступлении йода в организм развивается гипертиреоза. Йод нахо-

дится в рябине черноплодной, груше обыкновенной, фейхоа, молоке, овощах, мясе, яйцах, морской рыбе.

Кремний (Si) находится в плазме крови, необходим для образования эритроцитов. Соединения кремния необходимы для нормального развития и функционирования соединительной и эпителиальной тканей. Он способствует биосинтезу коллагенов и образованию костной ткани (после перелома количество кремния в костной мозоли увеличивается почти в 50 раз). Полагают, что присутствие кремния в стенках сосудов препятствует проникновению в плазму крови липидов и их отложению в сосудистой стенке, что соединения кремния необходимы для нормального протекания процессов липидного обмена. Источником его является вода и растительные пищевые продукты. Наибольшее количество кремния содержится в корневых овощах, абрикосах, бананах, вишнях, клубнике, землянике, овсе, огурцах, пророщенных зернах злаков, в цельном зерне пшеницы, просе, питьевой воде. Недостаток кремния приводит к ослаблению кожи и волос. Пыль кремнийсодержащих неорганических соединений может вызвать развитие заболевания легких - силикоз. Повышенное поступление кремния в организм может вызвать нарушение фосфорно-кальциевого обмена, образование мочевых камней.

Фториды (F⁻) находятся в костях и зубах, стимулируют кроветворение и иммунитет, участвуют в развитии скелета. Избыток фторидов дает крапчатость зубной эмали, вызывает заболевание флюороз, подавляет защитные силы организма. В организм фтор поступает с пищевыми продуктами, из которых наиболее богаты им овощи и молоко.

3. Ультрамикроэлементы - концентрация ниже 0,000001% (Se, Co, V, Cr, As, Ni, Li, Ba, Ti, Ag, Sn, Be, Ga, Ge, Hg, Sc, Zr, Bi, Sb, U, Th, Rh). Содержание этих элементов в теле человека измеряется в мг и мкг. На данный момент установлено важнейшее значение для организма многих элементов из этой группы, таких как, селен, кобальт, хром и др.

Никель (Ni) обнаружен в поджелудочной железе, гипофизе, волосах,

коже и органах эктодермального происхождения. Благоприятно влияет на процессы кроветворения, активирует ряд ферментов. При избыточном поступлении никеля в организм в течение длительного времени отмечаются дистрофические изменения в паренхиматозных органах, нарушения со стороны сердечнососудистой системы, нервной и пищеварительной систем, изменения в кроветворении, углеводном и азотистом обмене, нарушении функции щитовидной железы и репродуктивной функции. Много никеля в растительных продуктах, морской рыбе и продуктах моря, печени.

Кобальт (Co) оказывает влияние на обмен веществ и рост организма, и принимает непосредственное участие в процессах кроветворения; способствует синтезу мышечных белков, улучшает ассимиляцию азота, активирует ряд ферментов, участвующих в обмене веществ; является незаменимым структурным компонентом витаминов группы В, способствует усвоению кальция и фосфора, понижает возбудимость и тонус симпатической нервной системы. Кобальт содержится в плодах яблони домашней, абрикоса, винограда винного, клубнике, орехе грецком, молоке, хлебопродуктах, овощах, говяжьей печени, бобовых.

Хром (Cr) участвует в углеводном и жировом обмене, необходим для образования инсулина, снижает уровень холестерина в крови, препятствует развитию сердечно-сосудистых заболеваний за счет снижения образования атеросклеротических бляшек. Недостаток хрома в организме может привести к ожирению, задержке жидкости в тканях и повышению артериального давления. Содержится в натуральных нерафинированных продуктах, субпродуктах (печень, почки и сердце животных и птиц), рыбе и морепродуктах, в желтках куриных яиц, меде, орехах, грибах, коричневом сахаре.

1.4.2. Классификация по функциональной роли в организме

1. Органогены, в организме их 97,4% (C, H, O, N, P, S),

2. Элементы электролитного фона (Na, K, Ca, Mg, Cl). Данные ионы металлов составляют 99% общего содержания металлов в организме;

3. Микроэлементы – это биологически активные атомы центров ферментов, гормонов (переходные металлы).

Микроэлементология выделяет две группы микроэлементов (МЭ):

а) биогенные элементы, являющиеся незаменимыми нутриентами, значение которых сравнимо со значением витаминов, т.к. они не синтезируются в организме. К эссенциальным¹ (жизненно-необходимым) микроэлементам относят Fe, I, Си, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn, к «условно-эссенциальным» - As, B, Br, F, Li, Ni, Si, V.

При гипомикроэлементозах - заболеваниях вызванных дефицитом МЭ, возникают болезни недостаточности.

б) токсичные элементы - Al, Cd, Pb, Hg, Be, Ba, Bi, Tl, потенциально-токсичные - Ag, Au, In, Ge, Rb, Ti, Te, U, W, Sn, Zr и др. Результатом воздействия этих элементов на организм является развитие синдромов интоксикаций (токсикопатий).

1.5. Нарушения обмена микроэлементов (микроэлементозы)

Основные причины, вызывающие недостаток минеральных веществ:

1. Неправильное или однообразное питание, некачественная питьевая вода;
2. Геологические особенности различных регионов земли — эндемические (неблагоприятные) районы;
3. Большая потеря минеральных веществ по причине кровотечений, болезнь Крона, язвенный колит;
4. Употребление алкоголя и некоторых лекарственных средств, связывающих или вызывающих потерю микроэлементов.

¹ Эссенциальный (от англ. essential — «необходимый») элемент - при его отсутствии или недостаточном поступлении в организм нарушается нормальная жизнедеятельность, прекращается развитие, становится невозможной репродукция. Восполнение недостающего количества такого элемента устраняет клинические проявления его дефицита и возвращает организму жизнеспособность.

Заболевания, вызываемые избытком или недостатком элементов в определенной зоне, называют **эндемическими заболеваниями**. Симптомы заболеваний, вызванных недостатком химических элементов в организме - гипомикроэлементозов, представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4.

Характерные симптомы дефицита химических элементов
в организме человека

элемент	Типичный симптом при дефиците	симптомы при избытке	элемент	Типичный симптом при дефиците	симптомы при избытке
Co	Замедление роста скелета		Co	Злокачественная анемия	
Mg	Мышечные судороги		Ni	депрессия, дерматиты	
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы	сидероз глаз и легких	Cr	Симптомы сахарного диабета	
Zn	Повреждение кожи, замедление роста, замедление сексуального созревания		Si	Нарушение роста скелета	
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени, вторичная анемия	нарушение психики и паралич некоторых органов (болезнь Вильсона)	F	Кариес зубов	
Mn	Бесплодность, ухудшение роста скелета		I	Нарушение работы щитовидной железы	
Mo	Замедление клеточного роста, склонность к кариесу	подагра	Se	Мускульная (в частности, сердечная) слабость	

2.

2. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

2.1. Термодинамические системы и процессы. Стандартное состояние

Термодинамика – это наука, изучающая общие закономерности протекания процессов, сопровождающихся выделением, поглощением и превращением энергии. Химическая термодинамика изучает взаимные превращения химической энергии и других ее форм – тепловой, световой, электрической и т.д., устанавливает количественные законы этих переходов, а также позволяет предсказать устойчивость веществ при заданных условиях и их способность вступать в те или иные химические реакции. Объект термодинамического рассмотрения называют термодинамической системой или просто системой.

Система – любой объект природы, состоящий из большого числа молекул (структурных единиц) и отделённый от других объектов природы реальной или воображаемой граничной поверхностью (границей раздела). Состояние системы – совокупность свойств системы, позволяющих определить систему с точки зрения термодинамики.

Типы термодинамических систем:

I. По характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой:

1. Изолированная система – не обменивается со средой ни веществом, ни энергией ($\Delta m = 0$; $\Delta E = 0$) - термос.
2. Закрытая система – не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией (закрытая колба с реагентами).
3. Открытая система – может обмениваться со средой, как веществом, так и энергией (человеческое тело).

II. По агрегатному состоянию:

1. Гомогенная – отсутствие резких изменений физических и химических свойств при переходе от одних областей системы к другим (состоят

из одной фазы).

2. Гетерогенная – две или более гомогенные системы в одной (состоит из двух или нескольких фаз).

Фаза – это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Примером гомогенной системы может служить водный раствор. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы солей, то рассматриваемая система – гетерогенна (есть граница раздела фаз). Другим примером гомогенной системы может служить простая вода, но вода с плавающим в ней льдом – система гетерогенная.

Фазовый переход - превращения фаз (таяние льда, кипение воды).

Термодинамический процесс - переход термодинамической системы из одного состояния в другое, который всегда связан с нарушением равновесия системы.

Классификация термодинамических процессов:

7. Изотермический - постоянная температура – $T = \text{const}$

8. Изобарный - постоянное давление – $p = \text{const}$

9. Изохорный - постоянный объем – $V = \text{const}$

Стандартное состояние - это состояние системы, условно выбранное в качестве стандарта для сравнения.

Для газовой фазы - это состояние химически чистого вещества в газовой фазе под стандартным давлением 100 кПа (до 1982 года - 1 стандартная атмосфера, 101 325 Па, 760 мм ртутного столба), подразумевающая наличие свойств идеального газа.

Для беспримесной фазы, смеси или растворителя в жидком или твёрдом агрегатном состоянии - это состояние химически чистого вещества в жидкой или твёрдой фазе под стандартным давлением.

Для раствора - это состояние растворённого вещества со стандартной молярностью 1 моль/кг, под стандартным давлением или стандартной концентрации, исходя из условий, что раствор неограниченно разбавлен.

Для химически чистого вещества - это вещество в чётко определённом агрегатном состоянии под чётко определённым, но произвольным, стандартным давлением.

В определение стандартного состояния не входит стандартная температура, хотя часто говорят о стандартной температуре, которая равна 25°C (298,15 K).

2.2. Основные понятия термодинамики: внутренняя энергия, работа, теплота

Внутренняя энергия U - общий запас энергии, включая движение молекул, колебания связей, движение электронов, ядер и др., т.е. все виды энергии кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом.

Нельзя определить величину внутренней энергии какой-либо системы, но можно определить изменение внутренней энергии ΔU , происходящее в том или ином процессе при переходе системы из одного состояния (с энергией U_1) в другое (с энергией U_2):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

ΔU зависит от вида и количества рассматриваемого вещества и условий его существования.

Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции отличается от суммарной внутренней энергии исходных веществ, т.к. в ходе реакции происходит перестройка электронных оболочек атомов взаимодействующих молекул.

Энергия может передаваться от одной системы к другой или от одной части системы к другой в форме теплоты или в форме работы.

Теплота (Q) – форма передачи энергии путем хаотического, неупорядоченного движения частиц.

Работа (A) – форма передачи энергии путем упорядоченного перемещения частиц под действием каких-либо сил.

Единицей измерения работы, теплоты и внутренней энергии в системе СИ служит джоуль (Дж). 1 джоуль – это работа силы в 1 ньютон на расстоянии 1 м ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \times \text{м} = 1 \text{ кг} \times \text{м}^2 / \text{с}^2$). В старой химической литературе широко использовалась единица количества теплоты и энергии калория (кал). 1 Калория – это такое количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1 г воды на 1°C . $1 \text{ Кал} = 4,184 \text{ Дж} \approx 4,2 \text{ Дж}$. Теплоты химических реакций удобнее выражать в килоджоулях или килокалориях: $1 \text{ кДж} = 1000 \text{ Дж}$, $1 \text{ ккал} = 1000 \text{ кал}$.

2.3. Первое начало термодинамики. Энтальпия

Мерой внутренней энергии хаотического теплового (Броун) движения частиц в теле служит температура. Если тело А, вступая в контакт с телом В, отдает ему теплоту, то тело А имеет более высокую температуру, чем тело В. В тоже время нулевое начало термодинамики утверждает, что если тело А находится в тепловом равновесии (имеет одинаковую температуру) с телом В и телом С, то температура тел В и С также одинакова. Это начало лежит в основе измерения температуры при помощи термометра. При тепловом равновесии дальнейший обмен тепловой энергией невозможен.

Первое начало термодинамики, или закон сохранения энергии, гласит, что энергия не может возникнуть из ничего и исчезать, а только переходит из одной формы в другую. Например, внутренняя энергия, содержащаяся в веществе, может превращаться в тепловую, световую (пламя), электрическую (химический аккумулятор) и т.д.

Например, сообщим системе некоторое количество тепловой энергии Q , которая расходуется на совершение работы A и на изменение состояния внутренней энергии системы ΔU :

$$Q = A + \Delta U$$

Теплота, выделяемая системой, и теплота, поглощаемая ею, имеют

противоположные знаки. Если система поглощает теплоту в данном процессе, то Q положительна, если выделяет – отрицательна. Работа (A) положительна, если она совершается системой над окружающей средой; если же работа совершается над системой, то A отрицательна.

Энтальпия: функция состояния системы, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

$$H = U + pV$$

Тепловой эффект реакции, протекающей в изобарическом режиме, равен разности между суммой энтальпий продуктов реакции и суммой энтальпий исходных веществ.

$$Q_p = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = \Delta H$$

Для экзотермической реакции $\Delta H < 0$, а для эндотермической реакции $\Delta H > 0$.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^\circ_{\text{обр}}$) – тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, при условии, что все участники реакции находятся в стандартном состоянии.

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$) – тепловой эффект реакции окисления (сгорания) 1 моля вещества достаточным количеством кислорода с образованием обычных продуктов полного окисления при стандартных условиях.

$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$ вещества, содержащего C, H, O и N, - тепловой эффект реакции окисления 1 моля этого вещества кислородом с образованием CO_2 , жидкой H_2O и N_2 .

Калорийность продуктов питания – суммарное количество энергии, выделяющееся при полном окислении 1 г продукта питания (определяется в калориметре). Калорийность продуктов питания: углеводы – 4 ккал/г, белки – 4 ккал/г, жиры – 9 ккал/г. Зная эти величины и %-е содержание белков, жиров и углеводов в каком-либо продукте питания, можно рассчитать его калорийность, что является важным при составлении диет при разных заболеваниях.

Стандартная энтальпия реакции - это разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических количеств веществ:

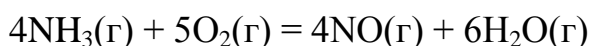
$$\Delta H = \sum(n\Delta H)_{\text{продукты}} - \sum(n\Delta H)_{\text{реагенты}}$$

Для некоторой реакции: $nAA + nBB = nCC + nDD$

стандартная энтальпия реакции равна:

$$\Delta H^{\circ}298 = (nC\Delta H^{\circ}298(C) + nD\Delta H^{\circ}298(D)) - (nA\Delta H^{\circ}298(A) + nB\Delta H^{\circ}298(B))$$

Пример. Стандартная энтальпия следующей реакции:

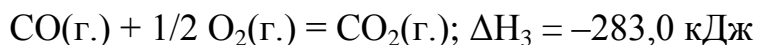
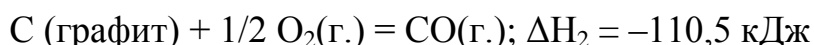


$$\Delta H^{\circ}298 = (n\text{NO} \cdot \Delta H^{\circ}298(\text{NO}) + n\text{H}_2\text{O} \cdot \Delta H^{\circ}298(\text{H}_2\text{O})) - (n\text{NH}_3 \cdot \Delta H^{\circ}298(\text{NH}_3) + n\text{O}_2 \cdot \Delta H^{\circ}298(\text{O}_2)) = (4 \cdot (+91) + 6 \cdot (-242)) - (4 \cdot (-46) + 5 \cdot (0)) = -904 \text{ кДж}$$

2.4. Закон Гесса. Применение первого начала термодинамики к биосистемам

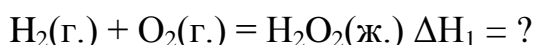
Закон Гесса (1836 г.): изменение энтальпии (тепловой эффект) не зависит от пути реакции, а определяется только свойствами реагентов и продуктов.

Покажем это на следующем примере:

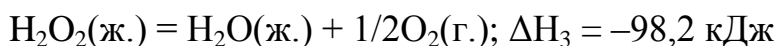
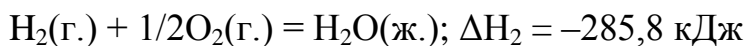


Здесь энтальпия образования CO_2 не зависит от того, протекает ли реакция в одну стадию или в две, с промежуточным образованием CO ($\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$). Или иными словами сумма энтальпий химических реакций в цикле равна нулю.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловые эффекты тех реакций, для которых прямое измерение невозможно. Например, рассмотрим реакцию:



Экспериментально легко измерить следующие тепловые эффекты:



Пользуясь этими значениями, можно получить:

$$\Delta\text{H}_1 = \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 = -285,8 + 98,2 = -187,6 \text{ (кДж/моль)}.$$

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект кругового процесса равен нулю. Круговой процесс - система, выйдя из начального состояния, в него же и возвращается.

$$\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 = 0$$

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования начальных (исходных) веществ.

$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{х.р.}} = \Sigma\Delta\text{H}^\circ_{\text{обр. прод.}} - \Sigma\Delta\text{H}^\circ_{\text{обр. исх.}}$$

3. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания конечных продуктов.

$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{х.р.}} = \Sigma\Delta\text{H}^\circ_{\text{сгор. исх.}} - \Sigma\Delta\text{H}^\circ_{\text{сгор. прод.}}$$

2.5. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Прогнозирование направления самопроизвольно протекающих процессов

Энтропия S является функцией состояния и определяется степенью беспорядка в системе. Опыт, в том числе повседневный, свидетельствует о том, что беспорядок возникает самопроизвольно, а чтобы привести что-нибудь в упорядоченное состояние, нужно затратить энергию. Это утверждение – одна из формулировок **второго начала термодинамики**.

Существуют и другие формулировки, например, такая: Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому (Клаузиус, 1850). Брусок, нагретый с одного конца, со временем принимает одинаковую температуру по всей длине. Однако никогда не наблюдается обратный процесс – равномерно нагретый брусок самопроиз-

вольно не становится более теплым с одного конца и более холодным с другого. Другими словами, процесс теплопроводности необратим. Чтобы отнять тепло у более холодного тела, нужно затратить энергию, например, бытовой холодильник расходует для этого электрическую энергию.

Рассмотрим сосуд, разделенный перегородкой на две части, заполненные различными газами. Если убрать перегородку, то газы перемешаются и никогда не разделятся самопроизвольно снова. Добавим каплю чернил в сосуд с водой. Чернила распределятся по всему объему воды и никогда не соберутся самопроизвольно в одну каплю. В обоих случаях самопроизвольно протекающие процессы сопровождаются увеличением беспорядка, т.е. возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$). Если мы рассматриваем изолированную систему, внутренняя энергия которой измениться не может, то самопроизвольность процесса в ней определяется только изменением энтропии. В изолированной системе самопроизвольно идут только процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии (Больцман, 1896). Это также одна из формулировок второго начала термодинамики.

Согласно второму началу термодинамики, если $\Delta S > 0$ – это благоприятствует протеканию реакции, если $\Delta S < 0$ - препятствует.

Свободная энергия Гиббса. Одновременный учет энергетического и энтропийного факторов приводит к понятию еще одной полной функции состояния – свободной энергии. Если измерения проводятся при постоянном давлении, то величина называется свободной энергией Гиббса и обозначается ΔG .

Свободная энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией соотношением: $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$, где T – температура в кельвинах. Изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции образования 1 моля вещества из простых веществ в стандартных состояниях называется **свободной энергией образования ΔG°** и обычно выражается в кДж/моль. Свободные энергии образования простых веществ приняты равными нулю.

Чтобы найти изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции,

нужно от суммы свободных энергий образования продуктов отнять сумму свободных энергий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов: $\Delta G(\text{реакции}) = S \times \Delta G(\text{продуктов}) - S \times \Delta G(\text{реагентов})$

Критерии самопроизвольности протекания химических реакций.

Самопроизвольным реакциям соответствует $\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, то реакция при данных условиях невозможна.

Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Обратимый процесс – если при переходе из начального состояния в конечное все промежуточные состояния оказываются равновесными. Необратимый процесс – если хоть одно из промежуточных состояний неравновесное.

Критериями направления самопроизвольного протекания необратимых процессов являются неравенства $\Delta G < 0$ (для закрытых систем), $\Delta S > 0$ (для изолированных систем).

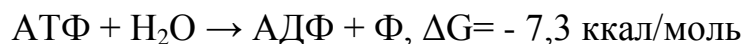
В ходе самопроизвольного процесса в **закрытых системах** G уменьшается до определенной величины, принимая минимально возможное для данной системы значение G_{\min} . Система переходит в состояние химического равновесия ($\Delta G = 0$). Самопроизвольное течение реакций в закрытых системах контролируется, как энтальпийным (ΔH), так и энтропийным ($T \times \Delta S$) фактором. Для реакций, у которых $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, энергия Гиббса всегда будет убывать, т.е. $\Delta G < 0$, и такие реакции могут протекать самопроизвольно при любых температурах

В **изолированных системах** энтропия возрастает до максимально возможного для данной системы значения S_{\max} ; в состоянии равновесия $\Delta S = 0$.

2.6. Примеры экзергонических и эндергонических процессов, протекающих в организме. Принцип энергетического сопряжения

Экзергонические реакции – $G < 0$ и системой совершается работа

(гидролиз АТФ):



Эндергонические реакции – $G > 0$ и над системой совершается работа (фосфорилирование глюкозы):

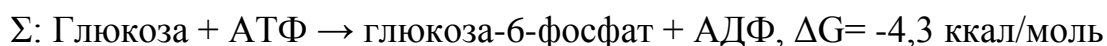
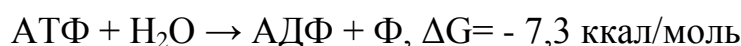


Принципы энергетического сопряжения:

1. Эндергоническая реакция осуществляется совместно и одновременно с экзергонической.

2. Абсолютное значение изменения свободной энергии для экзергонической реакции должно быть больше, чем для эндергонической.

3. Экзергоническая и эндергоническая реакция должны иметь общий промежуточный продукт (например, Ф и Н₂О).

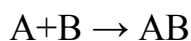


Благодаря энергетическому сопряжению возможно взаимопревращение одних форм работы и энергии в другие. Например, в батарейке карманного фонарика экзергоническая химическая реакция генерирует электрическое поле, которое используется для эндергонического процесса получения световой энергии. В мышцах химическая энергия трансформируется в механическую работу и тепловую энергию.

2.7. Скорость реакции: средняя и истинная. Закон действующих масс

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации (с) любого из веществ, вступающих в реакцию или образующихся во время реакции, за единицу времени (τ). При этом концентрацию выражают в молях на литр (моль/л), время - в секундах, минутах, часах и т.д.

В ходе реакции концентрация исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции - увеличивается. Тогда для гипотетической реакции:



Значение скорости **средней реакции** равно:

$V = - (\Delta C_A / \Delta \tau)$ - уменьшение концентрации вещества А, рис. 2.1, кривая 1) или $V = + (\Delta C_{AB} / \Delta \tau)$ - увеличение концентрации вещества АВ, рис. 2.1, кривая 2).

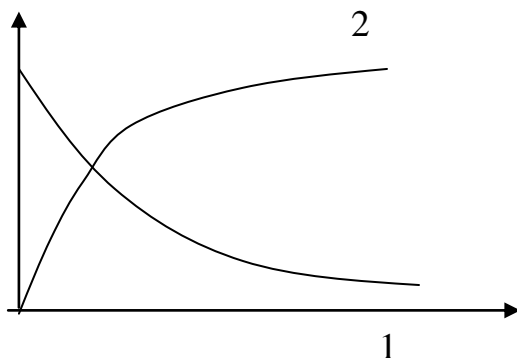


Рис. 2.1. Изменение концентраций исходного вещества А (1) и продукта АВ (2) с течением времени для реакции $A+B \rightarrow AB$

В общем виде $V = \pm (\Delta C / \Delta \tau)$;

$$\Delta C = C_1 - C_2;$$

$$\Delta \tau = \tau_1 - \tau_0.$$

Для характеристики химического процесса достаточно знать изменение концентрации одного из реагирующих веществ. Наблюдать за реакцией можно по изменению или цвета, или давления (для газов), или других процессов.

Во время реакции концентрации веществ А, В или АВ все время изменяются, поэтому корректнее говорить о мгновенной (**истинной**) **скорости процесса**:

$$V = \pm (dc/d\tau)$$

В случае гетерогенной реакции скорость реакции относят к единице поверхности фазы.

К важнейшим факторам, влияющим на скорость гомогенных реакций, относятся: природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, наличие в системе катализаторов. Скорость гетерогенных реакций зависит еще и от поверхности раздела фаз, ее величины и природы.

Закон действующих масс

Необходимым условием химического взаимодействия между частицами (молекулами, ионами) исходных веществ является их столкновение друг с другом. Число столкновений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или чем больше произведение концентрации реагирующих веществ.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ описывается законом действия масс, открытым Н.Н. Бекетовым, К. Гульдбергом и П. Вааге в 1865-1867 гг.: **«При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ».**

В общем виде для гомогенной реакции $aA + bB \rightarrow cAB$

$$V = k [A]^m [B]^n = k C_A^m C_B^n,$$

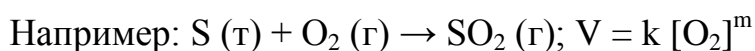
где k - коэффициент пропорциональности, который называется **константой скорости реакции**; C_A , C_B - молярные концентрации реагирующих веществ; m - порядок реакции по веществу A ; n - порядок реакции по веществу B ; $m + n$ - общий порядок реакции; $k = V$, если $[A] = [B] = 1$ моль/л.

Константа скорости реакции k - это скорость химической реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Величина константы скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализаторов и не зависит от концентрации веществ.

Закон действия масс непосредственно справедлив для простых реакций. Если реакции сложные и представляют собой совокупность процессов, закон может быть применен к любому из них в отдельности.

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации только веществ, находящихся в газовой фазе или в растворе.

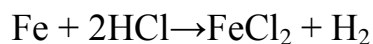


Математическое выражение закона действующих масс называют **кинетическим уравнением реакции**.

2.8. Классификация реакций, применяющихся в кинетике

Гомогенная реакция происходит в гомогенной системе и осуществляется во всем объеме этой системы.

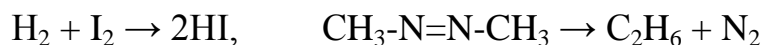
Гетерогенная реакция происходит между веществами, образующими гетерогенную систему. Она проходит только на поверхности раздела фаз этой системы. Например:



Растворение металла в кислоте может происходить только на поверхности металла, так как только здесь контактируют друг с другом оба реагирующих вещества.

Микрогетерогенный катализ - это такой тип катализа, когда катализатор и реагенты находятся в коллоидно-дисперсном состоянии. Размеры частичек ферментов близки к размерам мицелл коллоидных растворов – 1-100 нм. По отношению к субстратам, частички которых часто намного меньше, катализаторы являются гетерогенными.

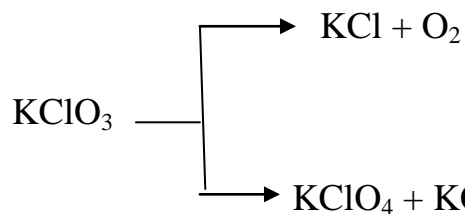
Различают простые и сложные реакции. **Простыми**, элементарными являются одностадийные реакции. Например:



Простых реакций мало, большинство процессов - сложные. **Сложными** называются многостадийные реакции.

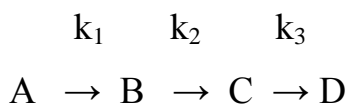
Сложные, или многостадийные, реакции могут быть параллельными, последовательными, сопряженными, цепными, фотохимическими и т. д.

Параллельные - это реакции, в результате которых из одного или нескольких веществ в зависимости от условий образуются различные продукты, например, при термическом разложении хлората калия одновременно идут два превращения:



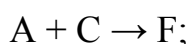
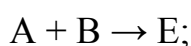
В организме параллельно с биологическим окислением глюкозы может происходить ее молочнокислое или спиртовое брожение. В биосистемах таких случаев много. Организм должен найти оптимальные доли каждого из направлений.

Последовательные (консекутивные) - это реакции, которые протекают в несколько стадий. Продукты, образовавшиеся в первой стадии, являются исходными веществами для второй и т. д.:



Примерами последовательных реакций в организме могут быть биологическое окисление глюкозы, гидролиз АТФ и др. Скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которую называют **лимитирующей**.

Сопряженные - это частный случай параллельных реакций:



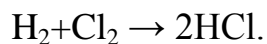
из которых первая протекает лишь совместно со второй, т.е. индуцируется второй реакцией. Первая реакция не происходит до тех пор, пока не введено в систему вещество С - индуктор. Явление химической индукции впервые исследовал в 1905 г. русский ученый А.Н. Шилов.

В биологических системах все эндергонические реакции протекают по механизму сопряженных реакций. Клеточное окисление углеводов или липидов в организме приводит к синтезу аденозинфосфорной кислоты, которая, в свою очередь, индуцирует другие превращения, в частности биосинтез белков и нуклеиновых кислот.

Цепные - это реакции, происходящие с участием свободных радикалов (остатков молекул, имеющих неспаренные электроны и проявляющих

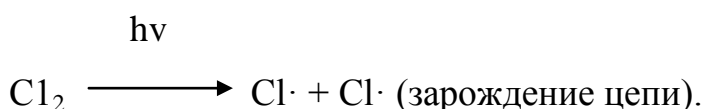
вследствие этого очень высокую реакционную способность).

Примером цепной реакции может быть синтез хлороводорода:

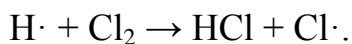
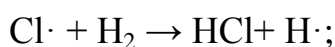


Под действием кванта энергии молекула Cl_2 образует два радикала.

Реакция начинается при облучении смеси исходных веществ ультрафиолетовым светом:

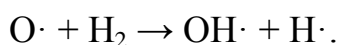
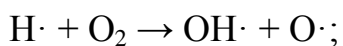
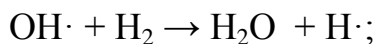
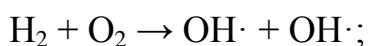
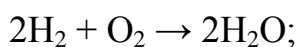


Далее происходит развитие цепи:



Это пример неразветвленной цепной реакции.

В разветвленной цепной реакции взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества вызывает образование не одного, а двух или большего числа новых радикалов:



Обрыв цепи может происходить при рекомбинации свободных радикалов, а также при взаимодействии их с посторонними веществами.

Токсические вещества часто действуют по цепному механизму, обуславливая в организме необратимые изменения. Вещества, способные обрывать разветвленное цепное окисление и таким образом предотвращать окислительные процессы, называются антиоксидантами.

Примером антиоксиданта, препятствующего в организме окислению ненасыщенных липидов и предохраняющего биологические мембраны от разрушения, является витамин Е. Его биологическая активность основана на способности образовывать устойчивые свободные радикалы в результа-

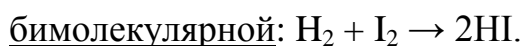
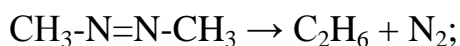
те отщепления атома водорода от гидроксильной группы. Эти радикалы вступают во взаимодействие с другими свободными радикалами, которые способствуют образованию органических пероксидов.

Цепные реакции играют важную роль в ряде патологических биопроцессов: канцерогенез, лучевая болезнь и др. К цепным процессам принадлежат ядерные реакции, взрывы, реакции полимеризации и др.

2.9. Зависимость скорости реакции от концентрации. Молекулярность элементарного акта реакции. Порядок реакции. Кинетические уравнения реакций первого и нулевого порядков. Период полупревращения

Молекулярность реакции определяется числом частиц, принимающих участие в элементарном акте столкновения. Реакции бывают мономолекулярными, би- и тримолекулярными. Вероятность столкновения трех частиц одновременно очень мала, четырехмолекулярные реакции неизвестны.

Примером мономолекулярной реакции является:

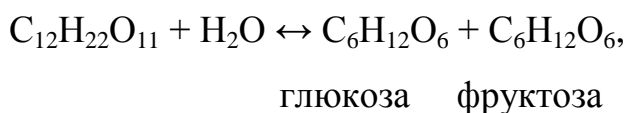


Общий порядок реакции определяется как сумма показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении реакции:

$$V = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b.$$

Порядок реакции находят экспериментальным путем. Он может быть нулевым, целочисленным или дробным.

Если одно из реагирующих веществ находится в большом избытке, т.е. его концентрация практически не меняется, то порядок реакции по этому веществу равен нулю (**нулевой порядок**, $V = kc^0 = k$). Примером такой реакции является инверсия водного раствора сахарозы:

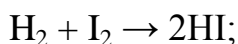


в которой концентрация H_2O очень высока и в процессе реакции практически не изменяется, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. Порядок реакции по воде является нулевым ($n=0$), а по сахарозе, как установлено экспериментально, **первым**. Общий порядок реакции равен $n + m = 0 + 1 = 1$ ($V = kc$).

Кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}].$$

Примером реакции **второго порядка** ($V = kc^2$) является



$$V = k [\text{H}_2][\text{I}_2];$$

$$n + m = 1 + 1 = 2.$$

Примерами биохимических реакций нулевого порядка служат ферментативные процессы, при которых субстрат находится в избытке, а количество фермента ограничено. Реакциями первого порядка среди биохимических являются конечные стадии ферментативных процессов, реакции антигенов с антителами, изомерного превращения, гидролиза и т.д. Реакции, имеющие порядок больше чем два, среди биохимических процессов не встречаются.

Порядок реакции (экспериментальная величина) определяет зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, а молекулярность (теоретическая величина) дает молекулярно-кинетическую характеристику процесса.

Численно для простых (элементарных) реакций молекулярность и порядок совпадают.

В кинетике часто пользуются понятием **период полупревращения** $\tau_{1/2}$.

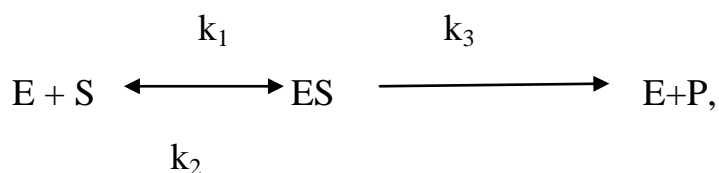
Периодом полупревращения называют время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина исходного количества вещества.

Период полупревращения используют также для характеристики процессов радиоактивного распада. И хотя эти процессы не являются химическими (их скорость не зависит от температуры), кинетически они

описываются уравнением реакции первого порядка.

Характерной особенностью ферментативного катализа является возрастание скорости реакции до определенной постоянной величины (V_{\max}). Типичная кривая зависимости скорости ферментативной реакции и от концентрации субстрата $[S]$ приведена на рис. 2.2.

В 1913 г. Михаэлис и Ментен предложили теорию, объясняющую эту зависимость. Для ферментативного процесса:



где E - фермент; S - субстрат; ES - промежуточный фермент-субстратный комплекс; P - продукт реакции; k_1 , k_2 , k_3 - константы скоростей соответствующих реакций.

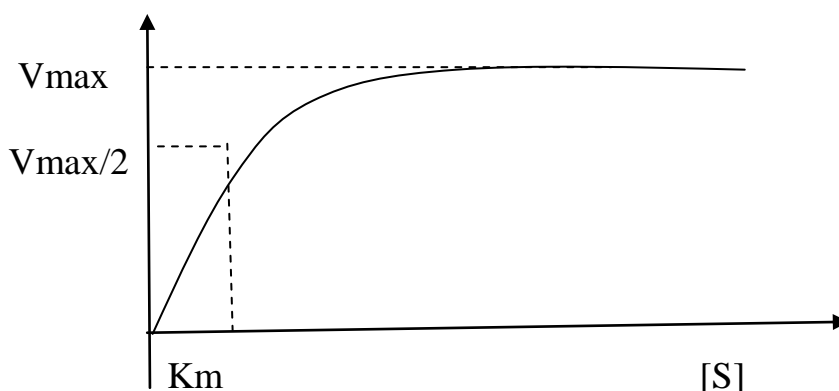


Рис. 2.2. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

$K_m = (k_2 + k_3) / k_1$ - **константа Михаэлиса**.

На практике пользуются V_{\max} , т.е. скоростью, с которой реагирует фермент, полностью находящийся в виде комплекса ES.

Если $V_0 = V_{\max}/2$, то $K_m = [S]$

т.е.: **значение константы Михаэлиса** численно равно концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной.

Кинетическая константа k_3 в уравнении $V_{\max} = k_3[E_0]$ называется

числом оборотов фермента; она показывает число молекул субстрата, которое превращается в продукт реакции в условиях, когда весь фермент находится в составе фермент-субстратного комплекса.

Величина константы Михаэлиса зависит от значения рН, температуры, природы субстрата и т.д. Ее значения, которые приводятся наряду с V_{\max} и числом оборотов фермента, являются количественными параметрами ферментативной реакции при определенных условиях.

Уравнение Михаэлиса-Ментен:

$$V = V_{\max} \times [S] / (K_m + [S])$$

Закономерности химической кинетики используют в фармакокинетике и токсикокинетике, изучающих скорости действия и выведения из организма соответствующих лекарственных средств и ядов.

Обычный путь действия лекарственного средства в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывания из желудка в кровь (характеризуется константой всасывания k_v) и выведения (элиминации) из крови в мочу (характеризуется константой выведения k_e). Кинетика изменения массы лекарственного средства в желудке m_j , в крови m_k и в моче m_m описывается системой трех дифференциальных уравнений, решаемой графически; на основании этого прогнозируют лечебную дозу лекарства m_0 и время принятия очередной дозы.

2.10. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции и его особенности для биохимических процессов. Энергия активации

С повышением температуры скорость химического процесса обычно увеличивается. В 1879 г. голландский ученый Я. Вант-Гофф сформулировал эмпирическое правило: с повышением температуры на 10 К скорость большинства химических реакций возрастает в 2-4 раза.

Математическая запись правила **Я. Вант-Гоффа:**

$\gamma_{10} = (k_{T+10})/k_T$, где k_T - константа скорости реакции при температуре T ; k_{T+10} - константа скорости реакции при температуре $T+10$; γ_{10} - температурный коэффициент Вант-Гоффа. Его значение колеблется от 2 до 4. Для биохимических процессов γ_{10} изменяется в пределах от 7 до 10.

Все биологические процессы протекают в определенном интервале температур: 45-50°C. Оптимальной температура является 36-40°C. В организме теплокровных животных эта температура поддерживается постоянной благодаря терморегуляции соответствующей биосистемы. При изучении биосистем пользуются температурными коэффициентами $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_5$. Для сравнения их приводят к γ_{10} .

Зависимость скорости реакции от температуры, в соответствии с правилом Вант-Гоффа, можно представить уравнением:

$$V_2/V_1 = \gamma ((T_2-T_1)/10)$$

Энергия активации. Значительное возрастание скорости реакции при повышении температуры нельзя объяснить только увеличением числа столкновений между частицами реагирующих веществ, т.к., в соответствии с кинетической теорией газов, с возрастанием температуры количество столкновений увеличивается в незначительной степени. Увеличение скорости реакции с повышением температуры объясняется тем, что химическая реакция происходит не при любом столкновении частичек реагирующих веществ, а только при встрече активных частиц, обладающих в момент столкновения необходимым избытком энергии.

Энергия, необходимая для превращения неактивных частичек в активные, называется **энергией активации (Ea)**. Энергия активации – избыточная, по сравнению со средним значением, энергия, необходимая для вступления реагирующих веществ в реакцию при их столкновении. Энергию активации измеряют в килоджоулях на моль (кДж/моль). Обычно E составляет от 40 до 200 кДж/моль.

Энергетическая диаграмма экзотермической и эндотермической реакции представлена на рис. 2.3. Для любого химического процесса можно

выделить начальное, промежуточное и конечное состояния. На вершине энергетического барьера реагенты находятся в промежуточном состоянии, которое называется активированным комплексом, или переходным состоянием. Разность между энергией активированного комплекса и начальной энергией реагентов равна E_a , а разность между энергией продуктов реакции и исходных веществ (реагентов) - ΔH , тепловому эффекту реакции. Энергия активации, в отличие от ΔH , всегда величина положительная. Для экзотермической реакции (рис. 2.3, а) продукты расположены на более низком энергетическом уровне, чем реагенты ($E_a < \Delta H$).

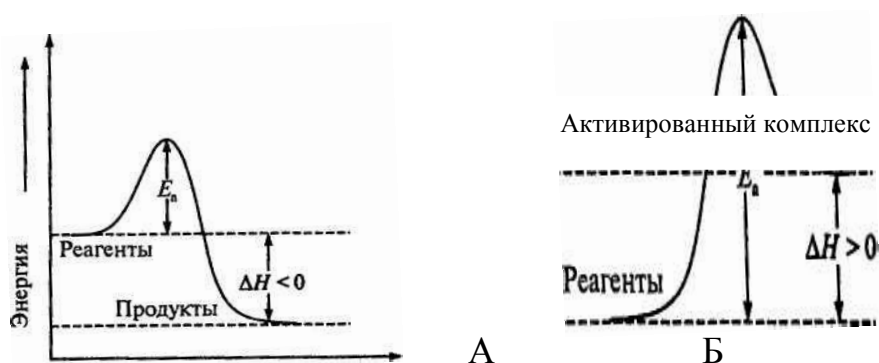


Рис. 2.3. Энергетические диаграммы реакций:
 А – экзотермической Б - эндотермической

E_a является основным фактором, определяющим скорость реакции: если $E_a > 120$ кДж/моль (выше энергетический барьер, меньше активных частиц в системе), реакция идет медленно; и наоборот, если $E_a < 40$ кДж/моль, реакция осуществляется с большой скоростью.

Для реакций с участием сложных биомолекул следует учитывать тот факт, что в активированном комплексе, образовавшемся при соударении частиц, молекулы должны быть ориентированы в пространстве определенным образом, так как трансформации подвергается лишь реагирующий участок молекулы, небольшой по отношению к ее размеру.

Если известны константы скорости k_1 и k_2 при температурах T_1 и T_2 , можно рассчитать значение E_a .

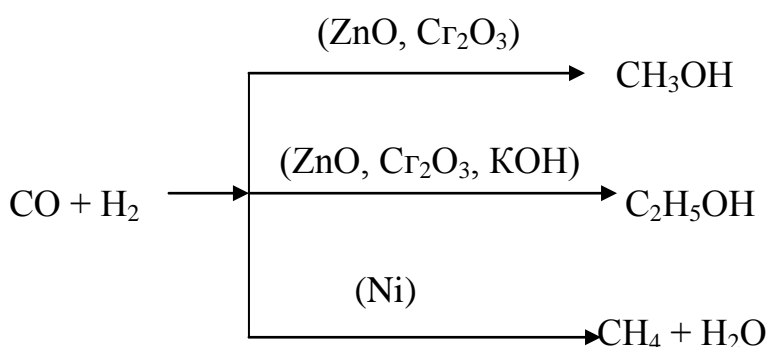
В биохимических процессах энергия активации в 2-3 раза меньше, чем в неорганических. Вместе с тем E_a реакции с участием чужеродных веществ,

ксенобиотиков, значительно превышает E_a обычных биохимических процессов. Этот факт является естественной биозащитой системы от влияния чужеродных веществ, т.е. естественные для организма реакции происходят в благоприятных условиях с низкой E_a , а для чужеродных реакций E_a высокая. Это является генным барьером, характеризующим одну из главных особенностей протекания биохимических процессов.

2.11. Катализ гомогенный и гетерогенный. Ферментативный катализ

Катализ – явление повышения скорости химического процесса с помощью катализаторов.

Катализаторы - это вещества, которые увеличивают скорость химических процессов, не изменяясь при этом ни качественно (химический состав), ни количественно. Катализатор может изменять не только скорость химического процесса, но и его направление. В зависимости от природы катализатора из одних и тех же веществ образуются различные продукты:

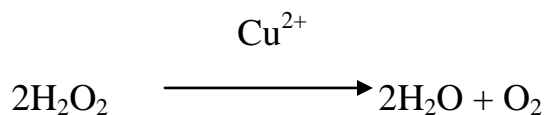


Существует явление автокатализа, когда катализатором является один из продуктов реакции.

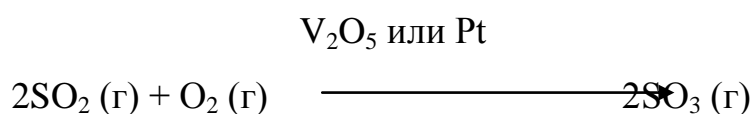
Каталитические реакции - это процессы, в которых принимают участие катализаторы.

Биохимические процессы - это каталитические реакции, в которых в качестве катализаторов принимают участие специфические вещества - ферменты, или энзимы, и потому эти процессы часто называют ферментативными.

В зависимости от того, в какой фазе находится катализатор, различают гетерогенный и гомогенный катализ. В случае **гомогенного катализа** катализатор и вещества, принимающие участие в реакции, образуют одну фазу. Например, разложение раствора пероксида водорода при наличии ионов меди (II) как катализатора:



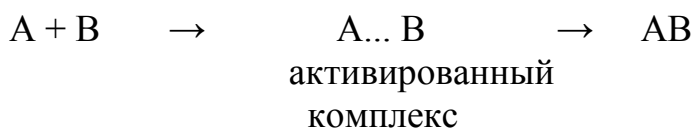
В случае **гетерогенного катализа** катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы:



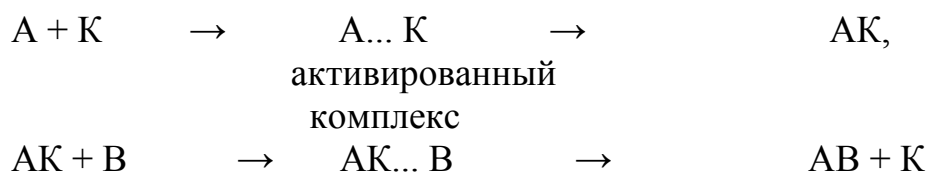
Ферменты относят к **микрогетерогенным катализаторам**. Микрогетерогенный - это такой тип катализа, когда катализатор и реагенты находятся в коллоидно-дисперсном состоянии. Размеры частичек ферментов близки к размерам мицелл коллоидных растворов – 1-100 нм. По отношению к субстратам, частички которых часто намного меньше, катализаторы являются гетерогенными.

Действие катализатора связано с тем, что он снижает энергию активации реакции. При наличии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем в его отсутствие, причем эти стадии энергетически более доступны. При наличии катализатора возникают другие активированные комплексы; при этом для их образования нужно меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих в отсутствие катализатора.

Механизмы действия катализаторов исключительно сложны, почти каждому катализатору соответствует свой механизм, хотя присущи и общие черты:



Введем в эту систему катализатор К:



Наличие катализатора в обратимом процессе не смещает равновесие. В этом случае катализатор в равной степени повышает скорость как прямой, так и обратной реакций.

Существуют вещества, которые, в отличие от катализаторов, замедляют или вообще прекращают ход химических реакций, - это **ингибиторы**. К ингибиторам можно отнести: вещества, выделяющиеся организмом и замедляющие развитие особей того или другого вида; естественные или синтетические соединения, угнетающие активность ферментов или полностью прекращающие их деятельность; любой реагент, тормозящий какой-либо биологический процесс. Например, пространственно экранированные фенолы ингибируют развитие злокачественных опухолей, а уротропин - коррозию металлов. В настоящее время известно много лекарственных препаратов, действующих как ингибиторы.

Вещества, активизирующие действие катализаторов, в частное биокатализаторов, называют **активаторами**. Некоторые вещества замедляют или прекращают действие катализаторов. Это **ингибиторы катализаторов**, каталитические яды. Есть вещества, восстанавливающие действие катализаторов, - **реактиваторы катализаторов**.

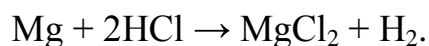
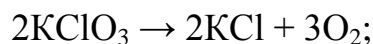
Активация и ингибирование проявляются и в ферментативных процессах. Так, наличие в реакционной среде примесей NaCl способствует быстрому гидролизу крахмала до глюкозы ферментами слюны - амилазой и мальтазой. Наличие в такой среде, например, CuSO₄ ингибирует каталитический процесс расщепления крахмала ферментами слюны, так как их молекулы денатурируют и гидролиз не происходит.

Катализаторы, действующие в биосистемах, специфичны. Роль биокатализаторов (ферментов) часто выполняют белки, содержащие в активных центрах ионы металлов (металлоферменты). Например, в состав инсу-

лина входит ион цинка, а витамина В₁₂ - ион кобальта (III).

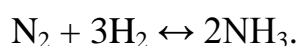
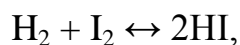
2.12. Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции

Химические процессы происходят самопроизвольно, если в результате процесса уменьшается свободная энергия Гиббса, $\Delta G < 0$. Если энтальпийный и энтропийный факторы действуют согласованно, направляя реакцию в сторону образования продуктов, то исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции. Такие реакции называют **необратимыми**. Например:



Если же энтальпийный и энтропийный факторы направляют реакцию в противоположные стороны, то между исходными веществами и продуктами реакции существует минимальное значение энергии Гиббса. Исходные вещества реагируют между собой с образованием продуктов до тех пор, пока не образуется смесь исходных веществ и продуктов реакции, которой соответствует это минимальное значение G.

Если продукты реакции могут взаимодействовать между собой с образованием исходных веществ, то реакция происходит в двух противоположных направлениях. Такие реакции называют **обратимыми**. Например:



В обратимых реакциях различают прямую реакцию, происходящую со скоростью V_1 , (ей соответствует константа скорости k_1), и обратную, протекающую со скоростью V_2 (ей соответствует константа скорости k_2). Когда скорости прямой и обратной реакций станут равны, в системе установится состояние химического равновесия. Кинетическим условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций. Химическое равновесие имеет динамический характер. Количе-

ственной характеристикой обратимой реакции служит константа равновесия.

2.13. Константа химического равновесия. Прогнозирование смещения химического равновесия

Если система находится в состоянии химического равновесия, то она будет в этом состоянии до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если эти условия изменяются, то система выходит из равновесия. Смещение равновесия происходит в соответствии с **принципом Ле Шателье**: если изменяется хотя бы одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, то равновесие смещается в сторону того процесса, который уменьшает (ослабляет) это изменение.

Сместить равновесие можно, меняя концентрацию, давление, температуру.

1. В случае увеличения **концентрации** любого из веществ, принимающих участие в процессе, равновесие смещается в сторону убывания этого вещества, и наоборот. Например, если в системе: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$, находящейся в равновесии, увеличить концентрацию водорода, то равновесие сместится в сторону образования HI.

2. При повышении **давления** равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, т.е. в сторону снижения давления, и наоборот. Например, в реакции: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ из трех молекул исходных газообразных веществ образуются две молекулы CO_2 , поэтому при увеличении давления равновесие сместится в сторону образования CO_2 .

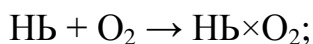
3. Влияние **температуры**. Термодинамическим условием равновесия является $\Delta G = 0$, т. е. и из уравнения Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, при равновесии $\Delta H = T\Delta S$, энтальпийный и энтропийный факторы равны.

Чтобы в такой системе компенсировать повышение температуры,

следует увеличивать энтальпийный фактор. Это возможно тогда, когда теплота поглощается, т.е. $\Delta H > 0$. Система должна быть эндотермической. И, наоборот, уменьшение температуры система компенсирует увеличением теплоты, т.е. экзотермической реакцией.

Например, в системе: $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$, $\Delta H < 0$ со снижением температуры равновесие смещается вправо, в сторону экзотермической реакции, а с повышением температуры – влево, в сторону эндотермической реакции.

Связывание гемоглобином (НЬ) кислорода (O_2) с образованием оксигемоглобина ($\text{НЬ} \times \text{O}_2$) происходит в соответствии с уравнением



$$K_{\text{равн}} = [\text{НЬ} \times \text{O}_2] / ([\text{НЬ}][\text{O}_2]) = 1300$$

Увеличение концентрации O_2 приводит к связыванию O_2 с НЬ и смещению равновесия вправо - в сторону образования оксигемоглобина. Наоборот, если угарный газ CO связывается с гемоглобином, образуя более устойчивый комплекс, концентрация гемоглобина при этом уменьшается, и равновесие смещается влево - в сторону разрушения оксигемоглобина.

Равновесие смещается вправо, если какой-либо из продуктов выводится из сферы реакции, т.е. его концентрация уменьшается. Это происходит в случае образования газа, осадка или малодиссоциирующего вещества. Например, в желудке происходит реакция, снижающая кислотность его содержимого: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Умение использовать принцип Ле Шателье дает возможность прогнозировать многие изменения в организме, вызванные внешними воздействиями, и управлять ими.

3. РАСТВОРЫ: КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА, СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

3.1. Особенности физико-химических свойств воды

Организм взрослого человека на 65% состоит из воды, а новорождённого – на 75%. $\frac{2}{3}$ от общего количества воды составляет внутриклеточная вода, $\frac{1}{3}$ - внеклеточная.

Вода поступает в организм двумя путями: 1) алиментарным (еда, питьё) – 1,5-2,0 литра в сутки; 2) эндогенным (вода, образующаяся при метаболических превращениях) – 0,35-0,4 л в сутки.

Вода в организме участвует в:

1. процессах метаболизма;
2. терморегуляции как теплоноситель и хладагент;
3. трансформации энергии (синтез и гидролиз макроэргических соединений);
4. процессе диссоциации электролитов как полярный растворитель;
5. растворении минеральных и органических веществ, газов, жидкостей.

Свойства воды объясняются строением её молекул и структурированностью.

Молекула воды имеет 2 ковалентные полярные связи – О-Н. Электронная плотность в них сдвинута в сторону более электроотрицательного кислорода, имеющего 2 неподелённые электронные пары. Вследствие этого, на обоих атомах водорода локализуются частичный положительный заряд – δ^+ , а на атомах кислорода – частичный отрицательный – δ^- . Т.о., молекулы H_2O – биполярные, что определяет взаимодействие между ними. Благодаря такому распределению зарядов, соседние молекулы H_2O могут притягиваться друг к другу за счёт сил электростатического взаимодействия ме-

жду атомом кислорода одной молекулы H_2O и атомом водорода другой (рис. 3.1).

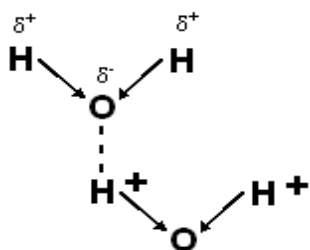


Рис. 3.1. Водородные связи между молекулами воды

Такой тип электростатического притяжения называют водородной связью. Молекулы воды находятся в непрерывном движении, поэтому водородные связи постоянно быстро разрушаются и вновь образуются. За счёт водородных связей между молекулами воды образуются тетраэдры или кластеры. Молекулы воды, которые не образуют тетраэдры, могут входить и выходить из кластеров (рис. 3.2).

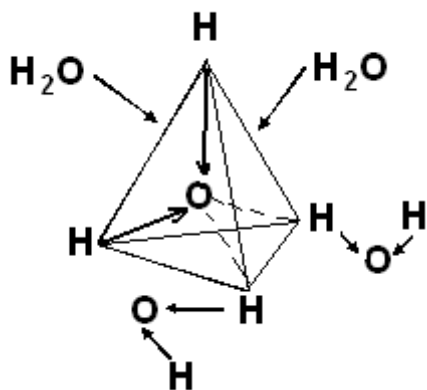


Рис. 3.2. Кластеры воды

Водородные связи слабее ковалентных. Однако, благодаря их многочисленности, они обеспечивают многие аномальные физические свойства воды:

1. высокую удельную теплоёмкость;
2. высокую температуру кипения;
3. высокую температуру кристаллизации;
4. высокую удельную теплоту испарения;

Вода, как полярный растворитель, имеет хорошую растворяющую и диссоциирующую способность. Водородные связи образуются при растворении в воде кристаллических солей, способных ионизироваться молекулами H_2O , и многих органических соединений (альдегиды, аминокислоты, спирты, кетоны, углеводы). Растворимость этих веществ обусловлена способностью молекул H_2O образовывать водородные связи с функциональными группами этих соединений.

В воде могут находиться в диспергированном (раздробленном состоянии) вещества, содержащие в своём составе одновременно гидрофобные и гидрофильные группы. Такие соединения называют амфипатическими. Примерами могут служить калиевые и натриевые соли высших жирных кислот (ВЖК) – мыла. Ионизированная в воде карбоксильная группа ВЖК или её соли образует полярную головку, а углеводородный радикал – гидрофобный хвост (рис.3.3).

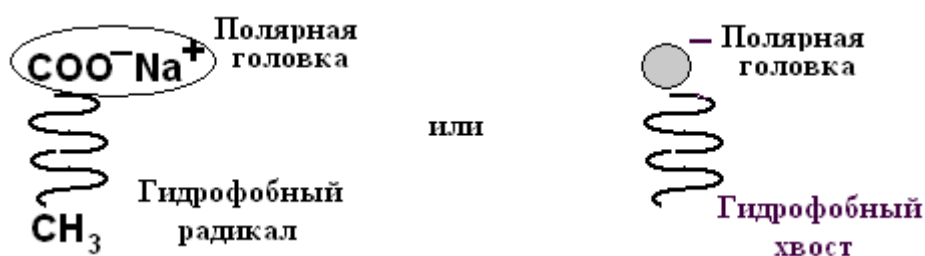


Рис. 3.3. Строение амфипатических веществ

Соль ВЖК легко диспергируется в воде, образуя агрегаты, называемые мицеллами. В них гидрофобные хвосты жирной кислоты скрыты от водной фазы внутри мицеллы, а полярные головки обращены к H_2O , образуя с ней водородные связи (рис. 3.4). На этом свойстве основана способность амфипатических веществ поддерживать в диспергированном в воде состоянии даже неполярные вещества. Именно так происходит эмульгирование пищевых жиров в двенадцатиперстной кишке под действием амфипатических веществ, содержащихся в жёлчи – жёлчных кислот и фосфолипидов.

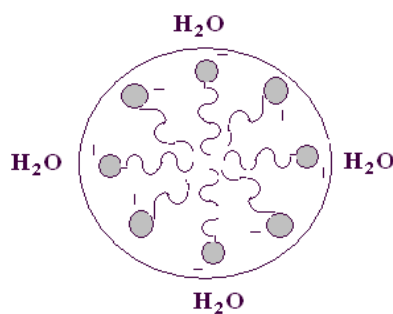


Рис. 3.4. Диспергирование в воде амфипатических веществ

Водородные связи характерны не только для воды, они широко распространены в биологических системах. Водородные связи легко образуются между любым электроотрицательным атомом (F, O или N) и атомом H, ковалентно связанным с другим электроотрицательным атомом. Приведём несколько примеров возникновения водородных связей в биологических системах:

1. Между комплементарными азотистыми основаниями нуклеиновых кислот, стабилизируя их вторичную структуру. Водородные связи возможны между А и Т, а также между Г и Ц.
2. Водородные связи стабилизируют вторичную, третичную и четвертичную структуры белковых молекул.

3.2. Растворимость, коэффициент растворимости. Факторы, от которых зависит растворимость веществ

Растворимость веществ, т.е. способность растворяться в том или ином растворителе, различается; качественно по способности растворяться вещества можно разделить:

1. на хорошо растворимые (больше 1 г вещества в 100 г растворителя);
2. малорастворимые (0,1–1,0 г вещества в 100 г растворителя);
3. нерастворимые (меньше 0,1 г вещества в 100 г растворителя).

Однако следует иметь в виду, что абсолютно нерастворимых веществ в природе нет. Например, погруженная в воду серебряная монета частично

поставляет в раствор ионы Ag^+ , благодаря чему вода приобретает целебные свойства.

Количественно растворимость характеризуют содержанием растворенного вещества в насыщенном растворе. Это содержание выражают с помощью коэффициента растворимости или массовой доли насыщенного раствора.

Коэффициент растворимости s (k) равен максимальной массе вещества (в г), которое можно растворить в данных условиях в 100 г (реже — в 1 дм^3) растворителя, чтобы получить насыщенный при данных условиях раствор. В случае газов растворимость часто задают в кубических сантиметрах (или граммах) на 1 дм^3 : $\text{см}^3/\text{дм}^3$ или $\text{г}/\text{дм}^3$.

При записи коэффициента растворимости обязательно указывается вещество, растворитель и внешние условия (для веществ в твердом состоянии обычно в качестве внешних условий указывают только температуру), например:

растворимость KNO_3 при 20°C равна 25 г в 100 г воды, или
растворимость KNO_3 в воде при 20°C равна 250 г/л.

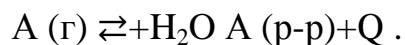
Рассмотрим факторы, влияющие на растворимость веществ.

1. Природа растворяемого вещества и растворителя. Подобное растворяется в подобном. Это означает, что энергия взаимодействия между частицами растворяемого вещества должна быть близка к энергии межмолекулярных сил в растворителе. Вода как полярный растворитель лучше растворяет ионные вещества или вещества молекулярного строения с полярными молекулами: соли, щелочи, галогеноводороды, серная кислота и др.; в то же время неполярные алканы, бензол в воде плохо растворимы. Напротив, хорошими растворителями неполярных веществ являются керосин, бензин, состоящие из неполярных молекул углеводородов; имеющий неполярные молекулы йод лучше растворим в бензоле, чем в воде. Растворимость веществ в воде возрастает, если они химически взаимодействуют с водой (SO_3 , P_2O_5 , Na_2O и др.) или образуют с ней водо-

родные связи (спирты, аммиак, фтороводород, пероксид водорода).

2. Температура (принцип Ле Шателье).

Растворение газов - процесс чаще всего экзотермический, поскольку при растворении газов практически отсутствуют затраты энергии на разрыв связей между молекулами газа:



Согласно принципу Ле Шателье, понижение температуры сместит это равновесие вправо, а повышение - влево. Таким образом, при повышении температуры растворимость газов в воде понижается, а при понижении температуры - возрастает.

По этой причине реки в северных широтах содержат больше кислорода и, следовательно, более богаты рыбой.

Повышение температуры на растворимость жидкостей влияет по-разному: иногда при нагревании жидкости смешиваются неограниченно, а иногда расслаиваются. В большинстве же случаев при повышении температуры взаимная растворимость жидкостей возрастает, вплоть до неограниченного по массе смешивания.

В случае твердых веществ влияние температуры на растворимость может быть различным (рис. 3.5); в большинстве случаев с ростом

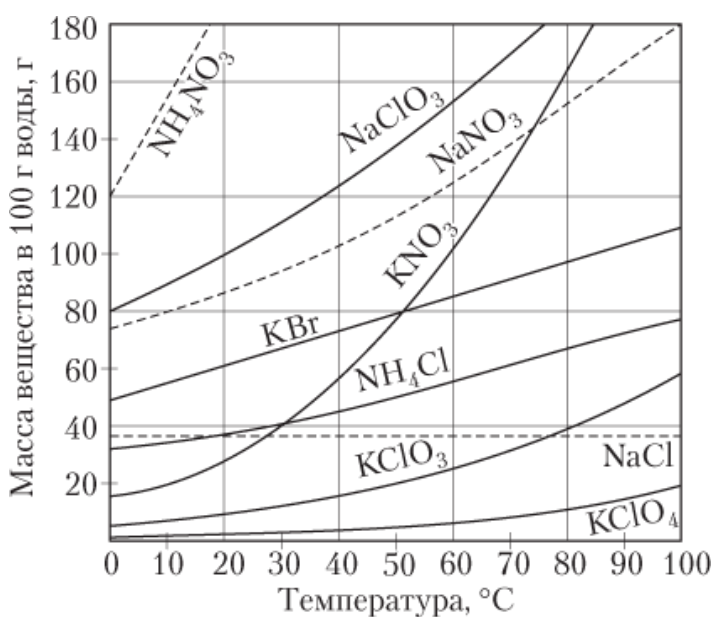


Рис. 3.5. Кривые растворимости некоторых солей в воде

температуры растворимость твердых веществ возрастает, однако растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaSO_4 уменьшается. Растворимость NaCl от температуры зависит слабо.

3. Давление. При растворении твердых веществ в жидкостях (или жидкости в жидкости) объем существенно не изменяется, поэтому изменение давления на растворимость в этом случае практически не влияет. Растворение газа в жидкости всегда сопровождается уменьшением объема, поэтому в случае газов повышение давления увеличивает их растворимость в жидкостях, а понижение давления, наоборот, уменьшает.

Растворимость не следует путать со скоростью растворения. Например, растворимость кускового сахара и сахарного песка одинаковые, однако насыщенный раствор сахара в воде быстрее образуется в случае сахара-песка (сахар-песок растворяется быстрее, так как в этом случае больше поверхность соприкосновения растворителя и растворяемого вещества). Повышению скорости растворения твердого вещества в жидкости способствует перемешивание, однако на растворимость оно не влияет.

Отметим, что не для всяких веществ можно получить насыщенные растворы. Есть вещества, растворимость которых в воде неограниченна: метанол, этанол, пропанол-1 и пропанол-2, уксусная, серная, муравьиная, пропановая и азотная кислоты, этаналь, этиленгликоль, глицерин.

Для растворов веществ, неограниченно смешивающихся с водой, понятия «насыщенный» и «ненасыщенный» не применимы (нельзя, например, говорить: насыщенный раствор серной кислоты). Очевидно, понятия «разбавленный» и «концентрированный» для веществ, неограниченно растворяющихся в воде, применимы

3.3. Способы выражения концентрации растворов

Содержание растворенного вещества в растворе может быть выражено несколькими способами:

Массовая доля растворенного вещества: отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega_{P.B} = \frac{m_{P.B}}{m_P}$$

где $\omega_{P.B}$ – массовая доля растворенного вещества, $m_{P.B}$ – масса растворенного вещества, m_P – масса раствора. Это частный случай определения массовой доли.

Концентрация (молярная концентрация, молярность): отношение количества растворенного вещества ν к объему раствора V :

$$C = \frac{\nu}{V}$$

Молярная концентрация имеет принятую в химии размерность [моль/л], которая часто обозначается М и называется молярностью. Например, концентрация раствора 5 моль/л может быть записана как 5 М и такой раствор называется пятимольным.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) показывает, какое количество моль эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Молярную концентрацию эквивалента $C_{\text{эк}}(B)$ находят как отношение количества эквивалентов вещества $n_{\text{эк}}(B)$ к объему раствора V_p

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_p}$$

Размерность молярной концентрации эквивалента: моль×л. Сокращенная форма записи единицы молярной концентрации эквивалента – н. Например, 2н. означает, что в 1 л раствора содержится 2 моль эквивалента растворенного вещества.

Зная массу растворенного вещества $m(B)$ и его молярную массу эквивалента $M_{\text{эк}}(B)$, можно найти количество эквивалента вещества:

$$n_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M_{\text{эк}}(\text{B})}$$

Молярная масса эквивалента вещества равна произведению фактора эквивалентности $f_{\text{эк}}(\text{B})$ на молярную массу вещества $M(\text{B})$

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = f_{\text{эк}}(\text{B}) \times M(\text{B}).$$

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, соответствующая в реакциях обмена одному атому или иону водорода (H или H⁺), а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону.

Фактор эквивалентности – число, показывающее, какую часть от реальной частицы (молекулы, атома, иона и т.д.) вещества составляет эквивалент этого вещества.

$$f_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{1}{\text{число катионов} \times \text{валентность}}$$

Например, для Na₃PO₄ заряд катиона Na⁺ равен 1, число катионов – 3, тогда

$$f_{\text{эк}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3 \cdot 1} = \frac{1}{3}$$

Пример. Вычислите молярную концентрацию эквивалента хлорида железа (III) в растворе, полученном при растворении 40 г FeCl₃ в 200 мл воды. Плотность раствора 1,182 г/мл.

Решение.

Молярная масса хлорида железа (III):

$$M(\text{FeCl}_3) = 162 \text{ г/моль.}$$

Фактор эквивалентности $f_{\text{эк}} = 1/3$.

Молярная масса эквивалента

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = f_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \times M(\text{FeCl}_3) = 162 \times (1/3) = 54 \text{ г/моль.}$$

Количество эквивалента вещества, содержащегося в 40 г хлорида железа (III), составляет:

$$n_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)} = \frac{40}{54} = 0,74 \text{ моль.}$$

Масса раствора:

$$m_p = m(\text{FeCl}_3) + m(\text{H}_2\text{O});$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}; m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \times 1 = 200 \text{ г};$$

$$m_p = 40 + 200 = 240 \text{ г}.$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho} = \frac{240}{1,182} = 203 \text{ мл} = 0,203 \text{ л}.$$

Объем раствора:

Находим молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида железа (III):

$$C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)}{V_p} = \frac{0,74}{0,203} = 3,65 \text{ моль/л или } 3,65 \text{ н. FeCl}_3.$$

Моляльная доля растворенного вещества (Моляльность) [моль/кг] - безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$N(X) = \frac{\nu(X)}{\nu(X) + \nu(S)}$$

где $N(X)$ - молярная доля растворенного вещества X; $\nu(X)$ - количество растворенного вещества X, моль;

$\nu(S)$ - количество вещества растворителя S, моль.

3.4. Коллигативные свойства растворов

Растворители под влиянием растворённых в них веществ изменяют свои физические свойства. Растворы, в отличие от чистых растворителей, проявляют особые свойства, известные под названием «коллигативные», что значит взаимосвязанные.

Коллигативные свойства – это свойства растворов, зависящие только от числа растворённых частиц в единице массы растворителя и от абсолютной температуры, и не зависящие от их природы. Например, все одномоляльные растворы неэлектролитов (содержащие 1 моль растворённого

вещества на 1 кг растворителя), имеют одинаковые отличия в температуре замерзания и кипения от чистых растворителей, и одинаковое осмотическое давление.

К коллигативным свойствам относятся:

1. диффузия;
2. понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, по сравнению с насыщенным паром растворителя над чистым растворителем;
3. повышение температуры кипения раствора, по сравнению с чистым растворителем;
4. понижение температуры замерзания раствора, по сравнению с чистым растворителем;
5. осмотическое давление.

1. Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворённого вещества в объёме.

Она обусловлена 2 факторами: 1) наличием рыхлой структуры и пустот в растворителе (например, в 1 л воды её молекулами занято только примерно 370 мл), 2) тепловым движением частиц раствора.

Диффузия прекращается, если концентрация во всех частях раствора становится одинаковой. Скорость диффузии зависит от:

1. абсолютной температуры;
2. градиента концентрации;
3. вязкости растворителя;
4. размера диффундирующих частиц.

Скорость диффузии возрастает при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости растворителя, размера и массы диффундирующих частиц. Поэтому растворы высокомолекулярных соединений (ВМС - белков, полисахаридов и др.) имеют очень низкий коэффициент диффузии.

Диффузия может быть выражена количественно. Её описывает **закон**

Фика: количество растворенного вещества m , проходящее за время t через площадь поперечного сечения сосуда S , которая разделяет растворы с разными концентрациями C_1 и C_2 определяется уравнением:

$$m / t = - DS \times (C_2 - C_1) / x_2 - x_1,$$

где: m/t – скорость диффузии, D – коэффициент диффузии, равный количеству вещества, диффундирующего через 1 см^2 поверхности раздела за время t при градиенте концентраций, равном 1; S – площадь поперечного сечения сосуда; $(C_2 - C_1)$ – градиент концентраций; $(x_2 - x_1)$ – расстояние, пройденное диффундирующей частицей от дна сосуда из раствора с концентрацией C_1 в раствор с концентрацией C_2 (рис. 3.6).

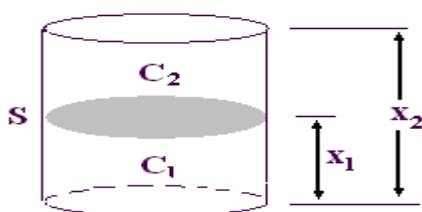


Рис. 3.6. Закон Фика

Для биологических мембран это уравнение имеет следующий вид:

$$m / t = - pS (C_2 - C_1),$$

где: p – коэффициент проницаемости мембраны, C_1 и C_2 – концентрации по обе стороны мембраны.

Диффузия играет важную роль в биологических системах. Благодаря диффузии осуществляется транспорт метаболитов внутри клеток и через мембрану. Так, например, в организме человека ежеминутно путём диффузии через стенки капилляров перемещается 1500 л жидкости.

2. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, по сравнению с насыщенным паром растворителя над чистым растворителем. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью – величина постоянная. При растворении в жидкости нелетучего вещества давление насыщенного пара этой жидкости над ней понижается. Т.о., давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре. Раз-

ность между этими величинами называют понижением давления пара над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется относительным понижением давления пара над раствором.

Пусть давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем равно P_0 , а над раствором – P . Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять собою дробь: $(P_0 - P) / P_0$.

Это относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества (**закон Рауля**). Математически закон Рауля можно выразить так:

$$(P_0 - P) / P_0 = n / n + N,$$

где: P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем, P – давление насыщенного пара над раствором, n – число молей растворённого вещества, N – число молей растворителя в определенном объёме, $n + N$ – молярная (мольная) доля растворённого вещества.

Следствием закона Рауля являются два свойства растворов: температура замерзания растворов ниже, а температура кипения – выше, чем у чистых растворителей. Причём повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов неэлектролитов прямо пропорциональны их молярной концентрации. В результате при атмосферном давлении, например, водные растворы кипят при температуре выше 100°C и замерзают при температуре ниже 0°C .

3. Повышение температуры кипения раствора, по сравнению с чистым растворителем. Известно, что раствор начинает кипеть тогда, когда давление его насыщенного пара равно внешнему давлению. Следовательно, раствор закипает при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

4. Понижение температуры замерзания раствора, по сравнению с чистым растворителем. Растворы замерзают при температуре ниже, чем

чистый растворитель.

5. Осмос – это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону раствора с большей концентрацией растворённого вещества.

Осмос вызывается **осмотическим давлением** – силой, отнесённой к единице поверхности мембраны. Осмотическое давление имеется у любого раствора. Оно обусловлено стремлением частиц растворителя путём диффузии распределиться в максимально большем объёме.

Осмотическое давление растворов неэлектролитов пропорционально молярной концентрации (при постоянной температуре) и абсолютной температуре (при постоянной концентрации) раствора:

$$P_{\text{осм}} = RCT,$$

где: R – универсальная газовая постоянная равная $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \times \text{К})$, C – молярная концентрация раствора, T – его абсолютная температура.

Закон Вант-Гоффа: учитывая, что $C = n/V$, получаем: $P_{\text{осм}} V = nRT$. Для растворов электролитов вводится поправочный коэффициент i , показывающий во сколько раз истинная концентрация растворённых частиц, осмотическое давление, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, понижение давления насыщенного пара растворителя больше, чем в эквивалентном растворе неэлектролита:

$$i = C_{\text{эл}}/C_{\text{неэл}} = P_{\text{осм,эл}}/P_{\text{осм,неэл}} = \Delta t^{\circ\text{з}}_{\text{эл}}/\Delta t^{\circ\text{з}}_{\text{неэл}} = \Delta t^{\circ\text{к}}_{\text{эл}}/\Delta t^{\circ\text{к}}_{\text{неэл}}$$

Математическое выражение закона Вант-Гоффа для водных растворов электролитов имеет вид:

$$P_{\text{осм}} V = i n R T$$

Осмоляльность крови в значительной степени зависит от концентрации ионов натрия и хлора, в меньшей степени глюкозы и мочевины. В норме осмоляльность сыворотки крови $275\text{-}296 \text{ мосмоль/кг H}_2\text{O}$, осмоляльность мочи обусловлена мочевиной, ионами натрия, калия, аммония. Осмоляльность мочи колеблется значительно: от 50 до $1400 \text{ мосмоль/кг H}_2\text{O}$. При суточном диурезе около $1,5 \text{ л}$ осмоляльность мочи здорового че-

ловека составляет 600-800 мосмоль/кг H_2O .

При патологических состояниях осмоляльность крови может как снижаться, так и повышаться. **Гипоосмоляльность** характеризует снижение концентрации натрия в крови при передозировке диуретиков, избыточной продукции антидиуретического гормона, при хронической сердечной недостаточности, циррозе печени с асцитом, глюкокортикоидной недостаточности. **Гиперосмоляльность** связана с гипернатриемией и наблюдается при сахарном диабете, недостаточности калия, гиперкальциемии, при декомпенсированном сахарном диабете (гипергликемической коме), при гиперальдостеронизме, избыточном введении кортикостероидов, при хронической почечной недостаточности наблюдается увеличение концентрации мочевины (каждые 5 ммоль/л мочевины увеличивают осмоляльность крови на 5 мосмоль/кг H_2O), параллельно происходит снижение концентрации натрия в крови, поэтому осмоляльность крови значительно не меняется.

Ранним признаком снижения функции почек является нарушение функции разведения и концентрирования мочи. При максимальном водном диурезе ренальная дисфункция проявляется в неспособности почек снижать осмолярность мочи ниже 90 мосмоль/кг H_2O при норме снижения до 20-30 мосмоль/кг H_2O . При 18-24-часовом ограничении приема жидкости нарушается способность максимально концентрировать мочу - осмоляльность мочи менее 800 мосмоль/кг H_2O .

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. **Упругость клеток (тургор)**, обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определенной формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Все биологические жидкости (лимфа, сыворотка и плазма крови) – растворы, поэтому они обладают коллигативными свойствами. Осмотическое давление в биологических жидкостях зависит как от растворённых в них минеральных веществ, так и от ВМС (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов). **Осмотическое давление крови** человека постоянно и при 37°C составляет **7,4-7,8 атм. (0,74-0,78 МПа)**. Учитывая это, в медицинской практике во избежание осмотических конфликтов широко используют различные изотонические растворы.

Изотонический раствор – раствор какого-либо вещества в воде, осмотическое давление которого равно осмотическому давлению крови. Например, 0,85% раствор NaCl, 5% раствор глюкозы. В изотонических растворах эритроциты не изменяют свою форму, т.к. $\pi_{\text{р-ра}} = \pi_{\text{эритроцита}}$, поэтому потоки H_2O в эритроцит и из него уравновешены. Изотонические растворы используют в качестве крове-заменителей при небольших потерях крови или для внутривенного введения растворённых в них лекарственных веществ.

Существуют и неизотонические растворы: гипотонические и гипертонические. Раствор, осмотическое давление которого ниже изотонического, называется **гипотоническим**. Раствор, осмотическое давление которого выше изотонического, называется **гипертоническим**.

Введение в организм значительных объёмов неизотонических растворов может привести к осмотическим конфликтам. $\pi_{\text{гипертонического раствора}} > \pi_{\text{эритроцитов}}$. В результате ток воды направлен из эритроцитов в окружающую среду (в сторону раствора с большей концентрацией). Наступает обезвоживание эритроцитов и, как следствие, их сморщивание (**плазмолиз**).

$\pi_{\text{гипотонического раствора}} < \pi_{\text{эритроцита}}$. В результате ток воды направлен в эритроцит из окружающей среды (в сторону раствора с большей концентрацией). Наступает набухание эритроцита и, как следствие, его разрыв (**гемолиз**). Тем не менее, неизотонические рас-

творы применяют в медицине.

Например:

1. при повышении внутриглазного давления (**глаукоме**) небольшое количество гипертонического раствора вводят внутривенно, чтобы «оттянуть» избыточное количество воды из передней камеры глаза и, тем самым, снизить внутриглазное давление;

2. повязки с гипертоническим раствором NaCl (10% водный раствор) используют для лечения **гнойных ран** – ток раневой жидкости направляется по марле наружу, что способствует постоянному очищению раны от гноя, микроорганизмов и продуктов распада;

3. гипертонические растворы MgSO₄ и Na₂SO₄ используют в качестве **слабительных средств**, эти соли плохо всасываются в ЖКТ, что вызывает переход H₂O из слизистой в просвет кишечника; в результате, увеличивается объём кишечного содержимого, раздражаются рецепторы слизистой, усиливается перистальтика, и ускоряется эвакуация кишечного содержимого;

4. введение гипотонических растворов входят в программу лечения **гиперосмолярной комы** – тяжёлого осложнения сахарного диабета.

Часть осмотического давления, которое обусловлено только растворёнными белками, называется **онкотическим давлением**. Оно составляет примерно 0,5% от общего осмотического давления и равно 0,04 атм или **30-40 см водного столба**.

Биологическое значение онкотического давления состоит в том, что оно поддерживает равновесие между кровью и внеклеточной жидкостью для постоянного обмена питательными веществами и конечными продуктами обмена.

Согласно гипотезе Старлинга, в крови, в артериальной и венозной частях капилляров, соотношение между гидростатическим давлением, обусловленным работой сердца (45 и 15 см водного столба соответственно), и онкотическим давлением (30 см водного столба) различно. Разница

давлений одинакова и составляет 15 см водн. ст., но в артериальной области преобладает $P_{гидр}$, а в венозной области – $P_{онк}$.

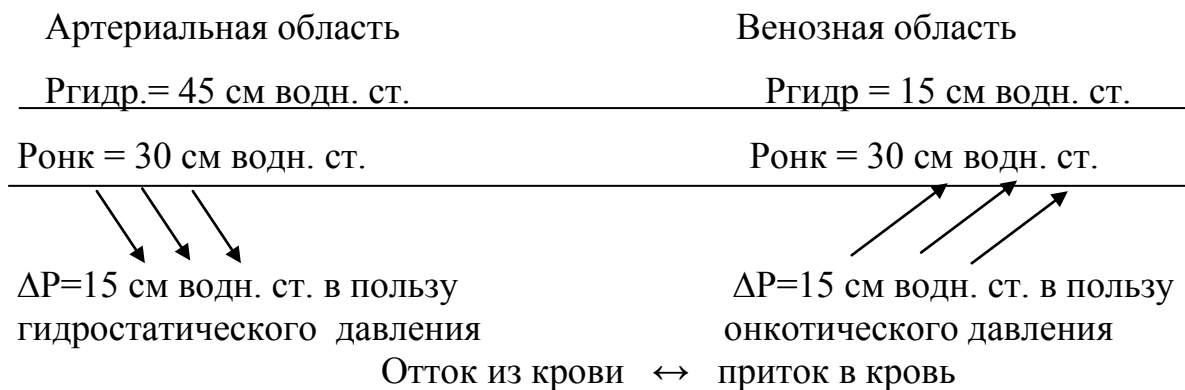


Рис.3.7. Гипотеза Старлинга в норме

Таким образом, в артериальной части, где преобладает $P_{гидр}$, это способствует выходу безбелковой части плазмы и с ней веществ из крови в межклеточную жидкость. Оттуда питательные вещества поступают в клетки. В венозной части более высокое $P_{онк}$ вызывает движение тока жидкости и с ней веществ по осмотическому градиенту из клеток окружающих тканей в кровь. Происходит выведение метаболитов и продуктов распада из клеток. В физиологических условиях отток безбелковой части плазмы равен притоку, т.к. разность давлений в артериальной и венозной части одинаковая.

При нарушении этого равновесия может развиваться отёк. **Отёк** – накопление внесосудистой жидкости. Одна из причин отёка – гипопроотеинемия – уменьшение концентрации белков в плазме, ведущая к снижению онкотического давления. Она возникает вследствие длительного голодания («голодные отёки»), нарушения синтеза белков для плазмы в печени, потери с мочой при заболеваниях почек, обширных ожогах и т.п.

3.5. Теория растворов и сильных электролитов. Ионная сила растворов, коэффициент активности и активность ионов

В водных растворах сильные электролиты практически полностью

диссоциированы, в растворе содержится большое количество ионов, расстояние между которыми мало. В результате около каждого иона находятся преимущественно ионы противоположного знака, и образуется так называемая «ионная атмосфера».

Как следствие, возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в химических процессах. Ионы ориентируются друг относительно друга и поэтому их эффективная концентрация (активность) отличается от истинной.

Под **активностью** электролита x понимают эффективную концентрацию в соответствии с которой он участвует в различных процессах.

Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества: $a(x) = f(x) \times C(x)$

$a(x)$ – активность электролита, моль/л

$C(x)$ – концентрация, моль/л

$f(x)$ – коэффициент активности (величина безразмерная)

Коэффициент активности $f(x) = \frac{a(x)}{C(x)}$ выражает отклонение раствора с концентрацией $C(x)$ от поведения раствора при бесконечном разведении, т.е. в отсутствии межионных взаимодействий.

Если $f(x) = 1$ – это означает, что движения ионов не ограничены действием электростатических сил и $a=C$.

Если $f(x) < 1$, то на движение ионов оказывает влияние их электростатическое взаимодействие и вместо концентрации C надо подставлять активность a .

Если $f(x) = 1 \rightarrow a(x) = C(x)$

Если $f(x) < 1 \rightarrow a(x) < C(x)$

Активность (эффективная концентрация) ионов какого-то одного вида из-за их взаимодействия зависит от общего содержания ионов в растворе. Мерой этого общего содержания ионов является **ионная сила раствора I**

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2$$

I – это полусумма произведений концентраций ионов на квадрат их зарядов. Для устранения влияния знака заряда необходимо возведение Z (заряда) в квадрат. Из определения следует, что ионная сила должна измеряться в тех же единицах, что и концентрация (на практике часто ее пишут без размерности).

Ионная сила бинарного электролита, диссоциирующего на 2 однозарядных иона численно равна его концентрации.

$$[I] = [C] = [\text{моль/л}]$$

Например: АВ ($\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$)

$$I = 0,5(0,1 \times 1^2 + 0,1 \times 1^2) = 0,1$$

Во сколько раз ионная сила больше концентрации для электролита типа A_2B_3 , например для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Пусть концентрация данного электролита условно равна C :

$$[\text{Al}^{3+}] = 2C$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 3C$$

$$I = 0,5(2C \times 3^2 + 3C \times 2^2) = 15C, I = 15C, \text{ т.е. в } 15 \text{ раз.}$$

Еще рассмотрим пример: фосфатный буфер

$$\text{Пусть } C_1 = C(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,1\text{M}$$

$$C_2 = C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,05\text{M}$$

Находим концентрации ионов:

$$[\text{Na}^+] = C_1 + 2C_2 = 0,1 + 2 \times 0,05 = 0,2\text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,1$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,05$$

$$I = 0,5(0,2 \times 1^2 + 0,1 \times 1^2 + 0,05 \times 2^2) = 0,25$$

В 1923 Дебай и Хюккель показали, что для разбавленных водных растворов с ионной силой $I \leq 0,01$ коэффициенты активности ионов можно рассчитать по формуле

$$\lg f_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{I}$$

f_i – коэффициент активности i -го катиона (аниона)

Z_i – заряд i -го катиона (аниона)

Данное уравнение является математическим выражением предельного закона Дебая–Хюккеля (1921): в разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинаковой зарядности равны независимо от их химической природы.

Приведенная формула справедлива лишь для растворов с низкой ионной силой $I \leq 0,01$, потому-то и выражает предельный закон.

3.6. Электрическая проводимость растворов. Жидкости и ткани организма, как проводники электричества второго рода

Под прохождением электрического тока через вещество подразумевают направленное движение (перенос) электрических зарядов. В зависимости от природы их носителя различают проводники первого рода и проводники второго рода.

В проводниках первого рода перенос электрического заряда осуществляется за счет направленного движения **электронов**. К ним относятся главным образом сплавы металлов, металлы и их расплавы.

В проводниках второго рода перенос электрического заряда осуществляется за счет направленного движения **ионов**. К ним относятся все электролиты. Причем в большинстве случаев используются растворы или расплавы данных соединений, так как именно в таких системах за счет действия растворителя или высокой температуры образуются в достаточных количествах свободные ионы, способные перемещаться под действием внешнего электрического поля.

Способность вещества проводить электрический ток количественно характеризуется электропроводностью L , которую можно предсказать как величину, обратную сопротивлению проводника R :

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = X \frac{S}{l}$$

где ρ – удельное сопротивление; X – удельная электрическая проводимость; S – площадь сечения проводника; l – длина проводника.

Электрическая проводимость в растворах электролита зависит от числа ионов в объёме раствора между электродами и скорости их движения.

Для оценки проводимости растворов и влияния на неё различных факторов применяют две величины: удельную (X) и молярную (λ) электрическую проводимость.

Удельной электрической проводимостью (X) называют электропроводность раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см^2 , расположенными на расстоянии 1 см (измеряется в $\text{См} \times \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \times \text{м}^{-1}$). Удельная электрическая проводимость раствора электролита зависит от природы электролита, концентрации раствора и температуры.

Молярная электрическая проводимость – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моля электролита при данной концентрации.

Молярная электрическая проводимость равна электрической проводимости такого объёма ($V, \text{см}^3$) раствора, в котором содержится 1 моль растворённого электролита, причём электроды расположены на расстоянии 1 см друг от друга.

Из определения удельной и молярной электрических проводимостей следует, что они связаны соотношением:

$$\lambda = \frac{X \cdot 1000}{C}$$

где C – концентрация, моль/дм³; λ – молярная электрическая проводимость, $\text{См} \times \text{см}^2/\text{моль}$; X – удельная электрическая проводимость, $\text{См}/\text{см}$. Молярная электрическая проводимость слабых электролитов меньше, чем сильных; так как даже при низких концентрациях степень диссоциации

слабых электролитов мала ($\alpha \ll 1$). Следовательно, несмотря на то, что в объёме раствора, заключённого между электродами, содержится 1 моль электролита, переносчиков электрического тока – ионов в данном объёме меньше, чем в растворе сильного электролита. Повышение молярной электрической проводимости слабых электролитов при разбавлении растворов связано с увеличением степени диссоциации.

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha$$

Для слабых электролитов отношение молярной электропроводности раствора при данном разбавлении (λ) к молярной электропроводности при бесконечно большом разбавлении (λ_0) характеризует истинную степень электролитической диссоциации. Степень диссоциации электролита в растворе заданной концентрации можно рассчитать, измерив молярную электрическую проводимость этого раствора и зная λ_0 .

У слабых электролитов с разбавлением раствора увеличивается степень электролитической диссоциации и молярная электропроводность; константа же диссоциации при неизменной температуре остаётся постоянной величиной (закон разбавления Оствальда). Константа диссоциации $K_{\text{дис}}$, α , λ и концентрация (разбавление) подобных растворов связаны между собою следующими уравнениями:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$$

или

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)V},$$

где $V=1/C$ – разбавление раствора, л/г-экв.

Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью ($\alpha=1$),

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = f_{\pm}$$

Уменьшение молярной электрической проводимости при переходе от бесконечно разбавленного раствора к растворам конечных концентраций у сильных электролитов связано только с уменьшением скоростей движения ионов. Сильные электролиты не подчиняются закону разбавления.

Биоткани — это проводники II рода.

При прохождении постоянного тока через тело человека возникает постоянное электрическое поле, т.е. человеческий организм становится сложным электрическим проводником. Организм в целом, а также его различные ткани представляют собой сложный электролитический раствор. Величина электропроводности зависит от содержания в тканях жидкости. Жидкие среды организма: кровь, лимфа, моча, спинномозговая жидкость - обладают наибольшей электропроводностью.

К хорошим проводникам также относятся внутренние органы и мышечная ткань, а к плохим - кость, жировая ткань. Большим сопротивлением проводимости обладает кожа, особенно ее роговой слой. В коже ток проходит в основном через протоки потовых и сальных желез, межклеточные пространства эпидермиса.

3.7. Ионное произведение воды

Вода – слабый электролит, она диссоциирует в незначительной степени (при температуре 298 К на ионы распадается 1 молекула из $5,5 \times 10^8$). Однако образующиеся при диссоциации воды ионы играют исключительно важную роль в биологических процессах. Поэтому необходимо уметь количественно выразить меру диссоциации воды. Выражение для константы равновесия диссоциации воды:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (1.1)$$

При температуре 298 К эта величина равна $1,8 \times 10^{-16}$ моль/л. Так как

диссоциации воды мала, её концентрацию можно считать постоянной и рассчитать по формуле:

$$[\text{H}_2\text{O}] = m / M_r \quad (1.2)$$

где: m – масса 1 л воды, M_r – её молярная масса. Подставив числовые значения этих величин в уравнение 1.2, получаем: $1000 \text{ г/л} / 18 \text{ г/моль} = 55,5$ моль/л. Умножив обе части уравнения 1.1 на концентрацию воды, получаем:

$$K_{\text{равн}} \times [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1.3)$$

и, подставляя числовые значения в уравнение 1.3, получаем:

$$K = 1,8 \times 10^{-16} \text{ моль/л} \times 55,5 \text{ моль/л} = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2,$$

где K_w – ионное произведение воды. С ростом температуры увеличивается число диссоциировавших молекул воды и, следовательно, увеличивается ионное произведение воды.

Если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, то раствор имеет нейтральную реакцию, если преобладают ионы H^+ , то раствор кислый, если OH^- – щелочной.

В 1909 г. Зёренсен предложил использовать для выражения концентрации протонов водородный показатель – рН, равный десятичному логарифму концентрации протонов, взятому с противоположным знаком:

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

Так как ионное произведение воды для данной температуры – величина постоянная, увеличение концентрации одного из ионов влечёт снижение концентрации другого.

Зная рН, легко вычислить рОН: $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ и наоборот.

рН может принимать значения от 1 до 14. Среду со значением рН от 0 до 3 называют сильно кислой, 3-6 – кислой, 7 – нейтральной, 8-10 – слабо щелочной, 11-14 – сильно щелочной.

Биологическое значение постоянства рН состоит в том, что ферменты, контролирующие скорости протекания химических реакций в организме, будучи белками, очень чувствительны к колебаниям рН. Даже незначительный сдвиг реакции среды от оптимума для данного фермента приво-

дит к существенному снижению его биологической активности, а, следовательно, к серьёзным метаболическим нарушениям. Вот почему значения водородного показателя среды поддерживается в узких рамках.

Надо отметить, что сами значения рН в разных частях организма могут существенно отличаться. Так, рН желудочного сока составляет 1,5-2,3; слюны – 6,8; мочи – 5,0-6,5; дуоденального содержимого – 7,6-7,8; крови – 7,36-7,42.

Поддержание оптимального значения реакции среды в различных частях организма достигается благодаря согласованной работе буферных систем и органов выделения.

3.8. Методы определения рН растворов. Индикаторы

рН можно приблизительно оценивать с помощью индикаторов, точно измерять рН-метром или определять аналитически путём, проведением кислотно-основного титрования.

1. Для грубой оценки концентрации водородных ионов широко используются **кислотно-основные индикаторы** - органические вещества-красители, цвет которых зависит от рН среды. К наиболее известным индикаторам принадлежат лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый (метилоранж) и другие. Индикаторы способны существовать в двух противоположных окрашенных формах - либо в кислотной, либо в основной. Изменение цвета каждого индикатора происходит в своём интервале кислотности, обычно составляющем 1-2 единицы (табл. 3.1). Их преимуществом является дешевизна, быстрота и наглядность исследования.

Этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и температурных поправок, дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении рН окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для сред, содержащих сильные окислители или восстановители. Используется обычно в полевых

условиях и для ориентировочных определений.

Табл. 3.1

Изменение цвета кислотно-основных индикаторов
в зависимости от рН раствора

Название	Цвет индикатора в среде		
	Кислая $[H^+] > [OH^-]$ $pH < 7$	Нейтральная $[H^+] = [OH^-]$ $pH = 7$	Щелочная $[OH^-] > [H^+]$ $pH > 7$
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Метилоранж	розовый	оранжевый	желтый

2. Для расширения рабочего интервала измерения рН используют так называемый **универсальный индикатор**, представляющий собой смесь из нескольких индикаторов. Универсальный индикатор последовательно меняет цвет с красного через жёлтый, зелёный, синий до фиолетового при переходе из кислой области в щелочную. Индикатор изменяет окраску в интервале рН 1,0-10,0 (табл. 3.2).

Табл. 3.2

Изменение цвета универсального индикатора
в зависимости от рН раствора

рН	Окраска	рН	Окраска
1,0	красно-фиолетовая	6,0	зеленовато-желтая
2,0	розово-оранжевая	7,0	желто-зеленая
3,0	оранжевая	8,0	зеленая
4,0	желто-оранжевая	9,0	сине-зеленая
5,0	желтая	10,0	серовато-синяя

3. Использование специального прибора - **рН-метра** - позволяет измерять рН в более широком диапазоне и более точно (до 0,01 единицы рН), чем с помощью индикаторов. Ионметрический метод определения рН основывается на измерении милливольтметром ионометром ЭДС гальванической цепи, включающей специальный стеклянный электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов H^+ в окружающем растворе. Спо-

соб отличается удобством и высокой точностью, особенно после калибровки индикаторного электрода в избранном диапазоне рН, позволяет измерять рН непрозрачных и цветных растворов и потому широко используется.

Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на ее конце шариком с очень тонкой стенкой, в которую залита суспензия AgCl в растворе HCl и погружена серебряная проволока. Таким образом, внутри трубки с шариком находится хлорсеребряный электрод. Для измерения рН стеклянный электрод погружают в испытуемый раствор (тем самым не внося в него никаких посторонних веществ). В этот же раствор напрямую или через электролитический ключ погружают электрод сравнения. В полученной системе перенос электронов от хлорсеребряного электрода к электроду сравнения, происходящий под действием непосредственно измеряемой разности потенциалов, неизбежно сопровождается переносом эквивалентного количества протонов из внутренней части стеклянного электрода в испытуемый раствор. Если считать концентрацию ионов H^+ внутри стеклянного электрода постоянной, то измеряемая ЭДС является функцией только активности ионов водорода, т.е. рН исследуемого раствора.

4. Аналитический объёмный метод - кислотно-основное титрование - также даёт точные результаты определения кислотности растворов. Раствор известной концентрации (титрант) по каплям добавляется к исследуемому раствору. При их смешивании протекает химическая реакция. Точка эквивалентности - момент, когда титранта точно хватает, чтобы полностью завершить реакцию, - фиксируется с помощью индикатора. Далее, зная концентрацию и объём добавленного раствора титранта, вычисляется кислотность раствора.

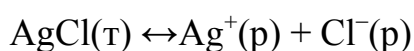
3.9. Гетерогенные равновесия. Константа растворимости.

Условия образования и растворения осадков

Согласно теории сильных электролитов, при растворении твердых веществ, кристаллы которых построены из ионов, в раствор переходят не молекулы, а образующие кристаллическую решетку ионы. Поэтому в насыщенном растворе таких соединений равновесие устанавливается между перешедшими в раствор ионами и твердой фазой (осадком) растворенного вещества. При этом протекают два взаимно противоположных процесса: переход ионов из осадка в раствор (растворение) и из раствора в осадок (кристаллизация).

Насыщенные растворы труднорастворимых электролитов являются сильно разбавленными. Их ионная сила мала, поэтому можно считать, что коэффициенты активности ионов таких электролитов в растворе равны единице, а сами их активности численно совпадают с молярными концентрациями.

В насыщенном растворе малорастворимой соли хлорида серебра между осадком AgCl и находящимися в жидкой фазе ионами Ag⁺ и Cl⁻ устанавливается подвижное гетерогенное равновесие:



Согласно закону действующих масс, количественно оно характеризуется константой равновесия:

$$K_{\text{равн.}} = (c(\text{Ag}^+(\text{р})) \times c(\text{Cl}^-(\text{р}))) / c(\text{AgCl(т)})$$

где – $c(\text{Ag}^+(\text{р}))$ и $c(\text{Cl}^-(\text{р}))$ – равновесные молярные концентрации ионов Ag⁺ и Cl⁻ в насыщенном растворе AgCl; $c(\text{AgCl(т)})$ – концентрация AgCl в твердой фазе (осадке).

Избавившись от дроби, выражение для $K_{\text{равн.}}$ можно записать следующим образом:

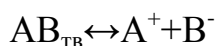
$$K_{\text{равн.}} \times c(\text{AgCl(т)}) = c(\text{Ag}^+(\text{р})) \times c(\text{Cl}^-(\text{р}))$$

Так как концентрация твердого вещества $c(\text{AgCl(т)})$ есть величина

постоянная, то левая часть данного уравнения при неизменных внешних условиях (температуре, давлении) тоже будет являться постоянной величиной. Произведение этих констант ($K_{\text{равн.}} \times c(\text{AgCl}(T))$) называют иначе константой растворимости и обозначают K_s (нижний индекс «s» от англ. solubility – растворимость):

$$K_s = c(\text{Ag}^+(\text{p})) \times c(\text{Cl}^-(\text{p}))$$

Условия образования и растворения осадков:



Осадок образуется тогда, когда произведение концентрации ионов в растворе больше константы растворимости:

$$[\text{A}][\text{B}] > K_s$$

Осадок растворяется, если: $[\text{A}][\text{B}] < K_s$

Растворимость трудно растворимых веществ зависит от:

1. Введения в раствор электролита, содержащего одноименный ион с осадком;
2. Присутствия посторонних электролитов (солевой эффект);
3. Присутствия веществ, способных образовывать растворимые комплексы с осадком.

4. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ И ПРОЦЕССОВ В ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ

4.1. Протолитическая теория кислот и оснований. Протолитические реакции. Понятия о кислотах и основаниях

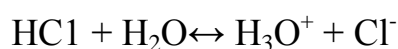
В протолитической теории кислот и оснований выделяется особая группа веществ - протолитов, взаимодействие между которыми осуществляется при передаче протона H^+ (от одного к другому).

Вещества, которые отдают протон, являются кислотами, а вещества, которые протон присоединяют - основаниями.

Ион водорода - протон - обладает уникальностью, то есть отличается от всех других ионов:

1. обладает малыми размерами (в 10000 раз меньше других);
2. обладает высокой подвижностью;
3. единственный ион, у которого отсутствуют электронные оболочки; он может внедряться в электронные оболочки других атомов, образуя водородную связь.

При растворении HCl в H₂O наблюдается протолитическое взаимодействие: $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ или



H₃O⁺ - это ион гидроксония

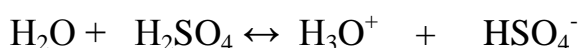
Согласно этой теории, все **кислоты делятся** на несколько групп:

1. нейтральные: H₂SO₄, HCl, H₂O;
2. анионные: HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻
3. катионные: NH₄⁺, H₃O⁺.

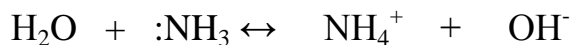
Основания:

1. нейтральные: H₂O, NH₃;
2. анионные: CN⁻, CH₃COO⁻.

Некоторые вещества обладают **амфотерностью**, например, вода:



основание кислота кислота основание



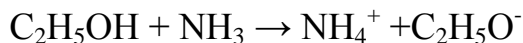
кислота основание кислота основание

Для характеристики протолитических свойств растворителей используется понятие «сродства к протону» - это энергия, которая выделяется при присоединении протона к одной молекуле растворителя. В порядке уменьшения сродства к протону все растворители образуют ряд, например: NH₃; H₂O; C₂H₅OH; HCN; CH₃COOH; HNO₃; H₂SO₄ - уменьшение сродства к H⁺, усиление кислотных свойств. Таким образом, любой член этого ряда является кислотой ко всем предыдущим членам этого ряда, например:



основание кислота

Наибольшим сродством к протону обладает аммиак (NH_3) - он всегда будет основанием. Например, при растворении спирта в аммиаке:



кислота основание

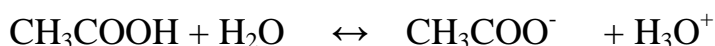
Центральным понятием протолитической теории является **протолитическая реакция**. Это реакция переноса протона от кислоты к основанию. Первоначально было предложено так называть перенос протона от молекулы кислоты к молекуле растворителя. Прочие реакции переноса протона называли прототропными. В последнее время протолитическими называют любые реакции переноса протона.

После потери протона оставшаяся часть молекулы кислоты становится основанием. Вместе они составляют сопряженную кислотно-основную пару. Такие пары частиц записывают в виде дроби: HCl/Cl^- , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Протонная теория кислот и оснований Бренстеда

Кислоты Бренстеда – это соединения, способные отдавать протон (доноры протона). Основания Бренстеда – это соединения, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для взаимодействия с протоном основание должно иметь свободную пару электронов или электроны π -связи.

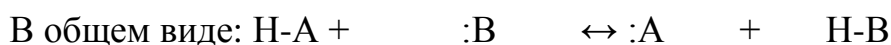
Кислоты и основания образуют сопряженные кислотно-основные пары, например:



кислота₁ основание₂ основание₁ кислота₂



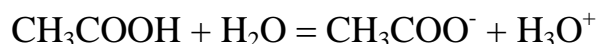
основание₁ кислота₂ кислота₁ основание₂



кислота₁ основание₂ основание₁ кислота₂

Сила кислоты НА будет зависеть от силы основания :В. Поэтому для создания единой шкалы силу кислот и оснований Бренстеда определяют относительно воды, которая является амфотерным соединением и может проявлять и кислотные, и основные свойства.

Сила кислот определяется константой равновесия их взаимодействия с водой как основанием, например:



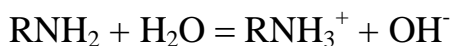
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как в разбавленных растворах $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то ее можно внести в константу равновесия, которую называют константой кислотности:

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

На практике чаще пользуются величинами $\text{p}K_a = -\lg K_a$. Чем меньше величина $\text{p}K_a$, тем сильнее кислота.

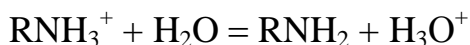
Сила оснований определяется константой равновесия взаимодействия их с водой как кислотой:



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \quad - \text{ константа основности.}$$

Для сопряженных кислоты и основания $K_a \times K_b = K_w$. Таким образом, **в сопряженной кислотно-основной паре, чем сильнее кислота, тем слабее основание и наоборот.** Силу основания чаще выражают не константой основности, а константой кислотности сопряженной кислоты K_{BH^+} . Например, для основания RNH_2 величина K_{BH^+} - это константа

кислотности сопряженной кислоты RNH_3^+ :



$$K_a(\text{R NH}_3^+) = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]} = K_{\text{BH}^+}(\text{RNH}_2)$$

На практике чаще пользуются величиной $\text{p}K_{\text{BH}^+} = -\lg K_{\text{BH}^+}$. Чем больше величина $\text{p}K_{\text{BH}^+}$, тем сильнее основание.

Классификация органических кислот и оснований.

Кислоты и основания Бренстеда классифицируют по природе атома при кислотном или основном центре.

В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, различают четыре основных типа органических кислот Бренстеда:

O-H – кислоты - карбоновые кислоты, спирты, фенолы;

S-H – кислоты - тиолы;

N-H – кислоты - амины, амиды, имиды;

C-H – кислоты - углеводороды и их производные.

В зависимости от природы атома, к неподеленной паре электронов которого присоединяется протон, основания Бренстеда делят на три основных типа:

аммониевые основания - амины, нитрилы, азотсодержащие гетероциклические соединения;

оксониевые основания - спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные;

сульфониевые основания - тиолы, сульфиды.

Особый тип оснований Бренстеда представляют π -основания, в которых центром основности являются электроны π -связи (алкены, арены).

Влияние структурных факторов на относительную силу кислот и оснований.

Сила кислоты или основания определяется положением равновесия кислотно-основного взаимодействия и зависит от разности свободных энергий исходных и конечных соединений. Поэтому факторы, которые стабилизируют сопряженное основание в большей степени, чем кислоту,

увеличивают кислотность и уменьшают основность. Факторы, стабилизирующие преимущественно кислоту по сравнению с основанием, действуют в противоположном направлении. Поскольку сопряженные основания, как правило, несут отрицательный заряд, то увеличению кислотности способствуют факторы, стабилизирующие анион.

Влияние строения на силу кислот и оснований.

Кислоты Бренстеда.

Сила кислоты зависит от природы атома при кислотном центре и от его структурного окружения. Для оценки относительной силы кислот важны такие характеристики атома при кислотном центре как его электроотрицательность и поляризуемость.

При прочих равных условиях для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома кислотность соединений увеличивается, так как высокая электроотрицательность атома при кислотном центре стабилизирует образующийся при отщеплении протона анион. Так, кислотность уменьшается в ряду:

ОН-кислоты > NH-кислоты > СН-кислоты

	$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$
pKa	16	30	40

Электроотрицательность атома зависит не только от его природы, но и от типа гибридизации и возрастает по мере увеличения s-характера гибридных орбиталей. Параллельно возрастает кислотность соединений:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$
pKa	40	36	25

Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра кислотность соединений увеличивается:

ОН-кислоты < SH-кислоты

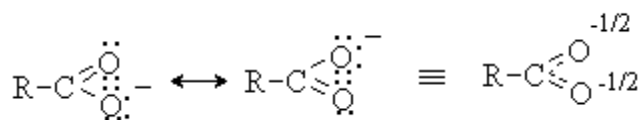
	$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{S}-\text{H}$
pKa	16,0	10,5

Увеличение кислотности соединений, несмотря на снижение элек-

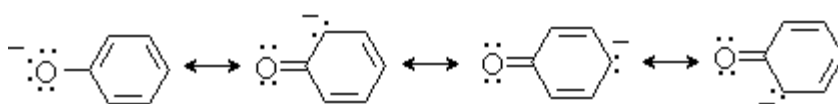
троотрицательности атомов в подгруппе, связано с увеличением их поляризуемости по мере возрастания радиуса атома. Большая поляризуемость атома способствует лучшей делокализации отрицательного заряда и повышению стабильности сопряженного основания.

При одинаковой природе атома при кислотном центре сила кислоты определяется его структурным окружением. Увеличению силы кислоты способствует делокализация отрицательного заряда в сопряженном основании (анионе) и его рассредоточение на большем количестве атомов.

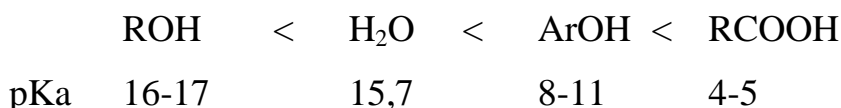
Так, карбоновые кислоты – одни из самых сильных органических кислот. Их сила обусловлена стабилизацией карбоксилат-аниона за счет делокализации отрицательного заряда в сопряженной системе. В результате отрицательный заряд в карбоксилат-анионе рассредоточен между двумя атомами кислорода, а обе связи С-О абсолютно равноценны:



Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, за счет резонансной стабилизации фенолят-аниона, отрицательный заряд которого делокализован по ароматическому кольцу:



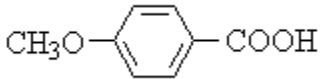
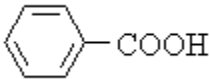
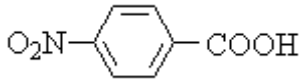
В результате по силе органические ОН-кислоты могут быть расположены в следующий ряд:



Введение заместителя в связанный с кислотным центром углеводородный радикал влияет на силу кислоты. Электроноакцепторные заместители увеличивают, а электронодонорные - уменьшают кислотность. Влияние электроноакцепторных заместителей связано с их способностью делокализовать отрицательный заряд и, тем самым стабилизировать сопряжен-

ное основание (анион). Влияние электронодонорных заместителей, напротив, приводит к дестабилизации аниона.

Электроноакцепторные заместители увеличивают силу алифатических и ароматических карбоновых кислот, электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении:

	$\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$	H-COOH	$\text{CH}_3\text{-COOH}$
pKa	2,8	3,7	4,7
			
	+M > -I		-M и -I
pKa	4,47	4,20	3,43

Аналогичное влияние оказывают заместители на кислотность спиртов и фенолов.

Основания Бренстеда.

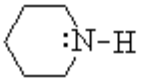
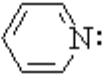
При одинаковом структурном окружении для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома при основном центре основность соединений уменьшается:

аммониевые основания > оксониевые основания

	ROH	RNH_2
pK _{вн⁺}	~2	~10

Снижение основности связано с тем, что более электроотрицательный атом прочнее удерживает неподеленную пару электронов, которую он должен отдать на образование связи с протоном.

Увеличения s-характера гибридных орбиталей приводит к снижению основности:

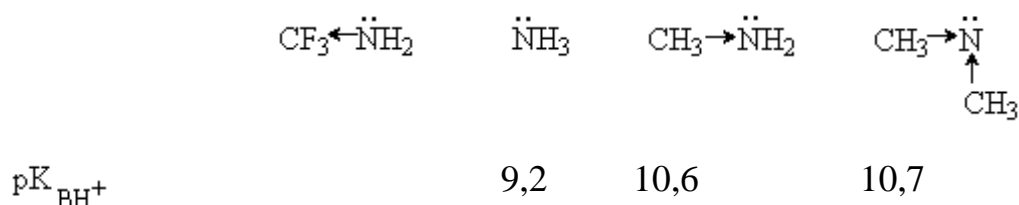
			$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N:}$
pK _{вн⁺}	11,2	5,2	-4,3

Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра основ-

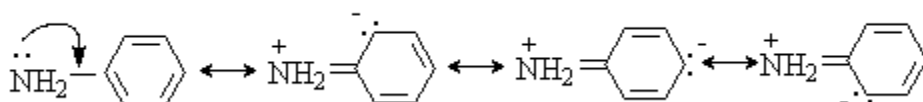
ность уменьшается:

оксониевые основания > сульфониевые основания

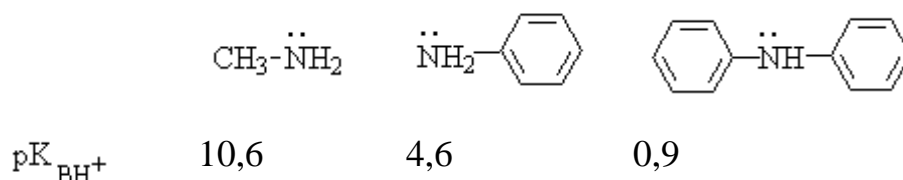
Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроакцепторных - понижает основность. Так, электронодонорные заместители увеличивают основность алифатических и ароматических аминов, увеличивая склонность электронной пары азота к атаке протона. Электроакцепторные заместители, напротив, снижают электронную плотность неподеленной пары электронов азота и делают ее менее восприимчивой для атаки протоном:



Если свободная пара электронов азота находится в сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом, основность снижается. Так, в анилине свободная пара электронов азота сопряжена с ароматическим кольцом.

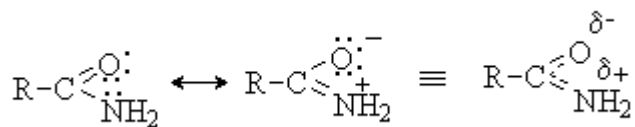


Протонирование анилина приводит к нарушению сопряжения и энергетически менее выгодно, чем протонирование алифатических аминов.

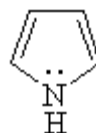
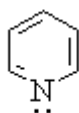
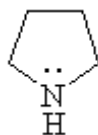


Амиды карбоновых кислот являются очень слабыми основаниями из-за сопряжения пары электронов азота с карбонильной группой. В результате атом азота приобретает частичный положительный, а атом кислорода –

частичный отрицательный заряд, и протонирование амидов происходит, как правило, по атому кислорода.



Основность азотсодержащих гетероциклических соединений также определяется доступностью пары электронов азота для атаки протона. Высокой основностью обладают насыщенные азотсодержащие гетероциклы, в которых атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Основность пиридиниевого атома азота (sp^2 -гибридизация) ниже. Наконец, пиррольный атом азота практически лишен основных свойств, так как его протонирование означает разрушение ароматической гетероциклической системы:



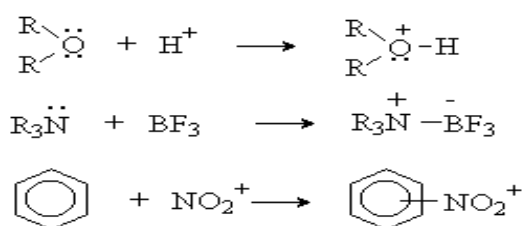
pKa 11,27 5,2 - 0.3

Кислоты и основания Льюиса

Дж. Льюисом была предложена более общая теория кислот и оснований. Основания Льюиса – это доноры пары электронов (спирты, алколят-анионы, простые эфиры, амины и т.д.). Кислоты Льюиса – это акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь (ион водорода и катионы металлов: H^+ , Ag^+ , Na^+ , Fe^{2+} ; галогениды элементов второго и третьего периодов BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$; галогены; соединения олова и серы: $SnCl_4$, SO_3).

Таким образом, основания Бренстеда и Льюиса – это одни и те же частицы. Однако основность по Бренстеду – способность присоединять только протон, в то время как основность по Льюису – понятие более широкое и означает способность к взаимодействию с любой частицей, имеющей низколежащую свободную орбиталь.

Кислотно-основное взаимодействие по Льюису - донорно-акцепторное взаимодействие и любую гетеролитическую реакцию можно представить как взаимодействие кислоты и основания Льюиса:



Единой шкалы для сравнения силы кислот и оснований Льюиса не существует, так как их относительная сила будет зависеть от того, какое вещество взято за стандарт (для кислот и оснований Бренстеда таким стандартом является вода). Для оценки легкости протекания кислотно-основного взаимодействия по Льюису Р. Пирсоном была предложена качественная теория «жестких» и «мягких» кислот и оснований (табл. 4.1).

Табл. 4.1

Жесткие и мягкие кислоты и основания

Жесткие	Промежуточные	Мягкие
Кислоты		
$\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+},$ $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{BF}_3, \text{AlCl}_3,$ $\text{RC}^+=\text{O}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{R}_3\text{C}^+$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{I}_2$
Основания		
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{ROH}, \text{RO}^-,$ $\text{R}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2$	$\text{ArNH}_2, \text{Br}^-, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{I}^-, \text{H}^-,$ $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6$

Жесткие основания обладают высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Они трудно окисляются. Их высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) имеют низкую энергию.

Мягкие основания имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость. Они легко окисляются. Их высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) имеют высокую энергию.

Жесткие кислоты имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость. Они трудно восстанавливаются. Их низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) имеют низкую энергию.

Мягкие кислоты обладают низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Они легко восстанавливаются. Их низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) имеют высокую энергию.

Самая жесткая кислота - H^+ , самая мягкая – CH_3Hg^+ . Наиболее жесткие основания – F^- и OH^- , наиболее мягкие – I^- и H^- .

Принцип жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (принцип ЖМКО): жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. Это выражается в больших скоростях реакций и в образовании более устойчивых соединений, так как взаимодействие между близкими по энергии орбиталями эффективнее, чем взаимодействие между орбиталями, значительно различающимися по энергии.

Принцип ЖМКО используют для определения преимущественного направления конкурирующих процессов (реакции элиминирования и нуклеофильного замещения, реакции с участием амбидентных нуклеофилов); для направленного создания детоксикантов и лекарственных препаратов.

4.2. Ионизация слабых кислот и оснований. Константа диссоциации слабых кислот и оснований. Закон разведения Оствальда

Слабые кислоты: H_2S , HF , CH_3COOH , HNO_2 ($H_nЭO_m$ $m-n < 2$)

Слабые основания: NH_4OH , $Me(OH)_n$ ($Me = \text{металл}$, кроме щелочных и щелочно-земельных).

Слабые кислоты и основания диссоциируют обратимо, равновесно, по ступеням, причём каждая последующая ступень протекает слабее предыдущей. Количественно диссоциацию слабых электролитов выражают с помощью α :

$$\alpha = \frac{\text{кол-во продиссоциировавшего вещества}}{\text{исходное кол-во}}$$

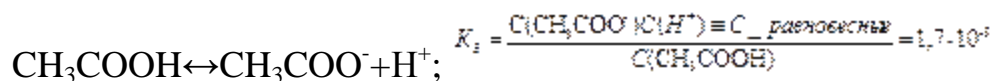
α - степень электролитической диссоциации, K_d - константа диссоциации (константа равновесия). Константа диссоциации - вид константы равновесия, которая показывает склонность к диссоциации.

$$\alpha \ll 1 \text{ и } K_d < 1$$

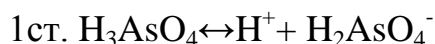
Диссоциация протекает с участием полярных молекул H_2O . Чем их больше, тем в большей степени протекает диссоциация.

Диссоциация слабой кислоты:

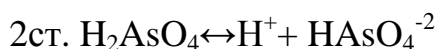
1. Диссоциация CH_3COOH происходит в 1 стадию:



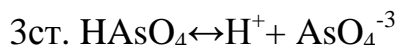
2. Диссоциация H_3AsO_4 протекает в 3 стадии:



$$K_{d1} = C(H_2AsO_4^-) \cdot C(H^+) / C(H_3AsO_4) = 6 \times 10^{-3}$$



$$K_{d2} = 1 \times 10^{-8}$$

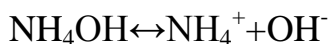


$$K_{d3} = 3 \times 10^{-12}$$

$$K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$$

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$$

Диссоциация слабых оснований протекает аналогично



$$K_d = 1,7 \times 10^{-5}$$

Закон разбавления Оствальда.

Закон: α - степень электролитической диссоциации слабых электролитов, увеличивается при разбавлении раствора.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_0}}; \quad CH_3COOH \leftrightarrow \underset{\alpha C_0}{CH_3COO^-} + \underset{\alpha C_0}{H^+}$$

C_0 – исходные вещества; $\alpha \cdot C_0$ – продиссоциированные вещества

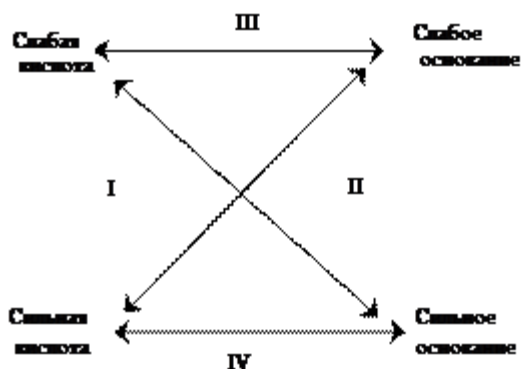
Со- $\alpha \cdot C_0$ - не диссоциированные вещества; $K_2 = \frac{(C_{\text{св}})^2}{C_0 - C_{\text{св}}} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \approx C_0 \alpha^2$ (т.к. $\alpha \ll 1$)

4.3. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза

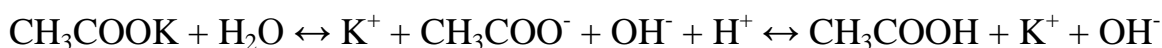
Гидролизом называют реакции взаимодействия веществ с водой, приводящие к образованию слабодиссоциирующих веществ: слабых кислот или оснований, кислых или основных солей. Результат гидролиза можно расценивать как нарушение равновесия диссоциации H_2O . Рассмотрим процессы при растворении солей в воде. Соли, как правило, – сильные электролиты, поэтому происходит их полная диссоциация на ионы, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать с ионами H^+ или OH^- воды.

Следовательно, гидролиз солей протекает за счет взаимодействия ионов соли с водой. Этот процесс – частный случай реакций ионного обмена, когда в качестве реагента выступает вода.

В зависимости от катионов и анионов соли можно разбить на ряд групп, различающихся между собой по характеру образующих эти соли кислот и оснований:



I. Соли слабой одноосновной кислоты и сильного одноосновного основания. Например, растворяется ацетат калия. Являясь сильным электролитом, он полностью диссоциирует на ионы, но вода также частично диссоциирует. Возможно возникновение следующего процесса:



Так как уксусная кислота – слабый электролит, то при столкновении

ее кислотных остатков с ионами H^+ воды, образуются недиссоциированные молекулы уксусной кислоты. Удаление из раствора части ионов H^+ вызывает сдвиг равновесия процесса диссоциации воды слева направо. Содержание ионов OH^- в растворе нарастает. Раствор приобретает щелочную реакцию.

В момент достижения равновесия применение закона действия масс приводит к выражению:

$$K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

$[H_2O]$ в разбавленных растворах – величина постоянная, поэтому произведение $K [H_2O]$ – тоже константа. Ее называют **константой гидролиза $K_{гидр}$** :

$$K_{гидр} = K[H_2O] = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Константу гидролиза можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации кислоты. Для этого умножим числитель и знаменатель на $[H^+]$ и запишем:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}}$$

В результате гидролиза число образующихся молекул слабой кислоты равно числу оставшихся от молекул воды несвязанных ионов -



Концентрация ионов соли практически равна концентрации этой соли, так как сильные электролиты диссоциируют полностью:

$$[CH_3COO^-] = C_{CH_3COOK}$$

где C_{CH_3COOK} – концентрация соли в растворе.

Подставляем для $K_{гидр}$:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{CH_3COOK}}$$

откуда $[OH^-] = (K_{гидр} \cdot C_{CH_3COOK})^{1/2}$

Концентрация ионов гидроксила в растворе соли слабой одноосновной кислоты и сильного однокислотного основания равна квадрат-

ному корню из произведения константы гидролиза соли на ее концентрацию.

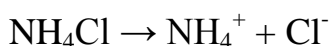
$$\text{Так как } K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}}, \text{ то } [\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}} \cdot C_{\text{соль}} \right)^{1/2}$$

В тех случаях, когда константа диссоциации кислоты очень мала, нельзя пренебрегать в расчете частью ее анионов, связавшейся в недиссоциированные молекулы. В этом случае расчет ведут по более точному выражению

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соль}} - [\text{OH}^-]},$$

$$\text{откуда } [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{гидр}} \cdot 2 + (K_{\text{гидр}}^2 \cdot 4 + K_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{соль}})^{1/2}}{1}.$$

II. Соли сильной одноосновной кислоты и слабого одноосновного основания. Примером такой соли является хлорид аммония. Он сильный электролит и диссоциирует полностью



Вода также частично диссоциирует:



Столкновение ионов NH_4^+ с ионами OH^- приводит к образованию соединения NH_4OH , легко превращающееся в аммиак и воду. Общую схему процесса можно представить уравнением:



Связывание ионов OH^- из раствора вызывает сдвиг диссоциации воды слева направо. Концентрация ионов H^+ в растворе растет. Таким образом, гидролиз солей слабых одноосновных оснований и сильных одноосновных кислот создает кислую среду.

Рассуждая аналогично I случаю, получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}.$$

Подставим вместо $[\text{NH}_4\text{OH}]$ равную ей концентрацию ионов $[\text{H}^+]$, а вместо $[\text{NH}_4^+]$ приближенно равную ей концентрацию соли $C_{\text{соль}}$.

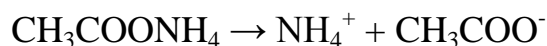
Получим:

$$[H^+] = (K_{гидр} C_{соль})^{1/2} = \left(\frac{K_W}{K_{NH_4OH}} C_{соль} \right)^{1/2}$$

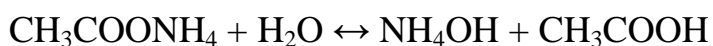
Если образующееся при гидролизе основание очень слабое, то расчет ведут по более точной формуле

$$[H^+] = -K_{гидр} + 2 + (K_{гидр} + 4 + K_{гидр} C_{соль})^{1/2}$$

III. Соли слабой одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания. При растворении ацетата аммония в воде наступает его практически полная диссоциация:



Столкновение ионов NH_4^+ и CH_3COO^- с молекулами воды приводит к образованию слабо диссоциирующих молекул соответственно слабого основания NH_4OH и слабой кислоты CH_3COOH по схеме:



Так как образующиеся вещества – слабые электролиты, то в результате соли слабых кислот и слабых оснований подвергаются почти полному гидролизу, а реакция среды в растворах определяется соотношением силы кислоты и основания.

Применим к нему закон действия масс для момента равновесия

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4OH][CH_3COOH]}{[NH_4^+][CH_3COO^-]}$$

Это выражение можно упростить. Умножим числитель и знаменатель на ионное произведение воды

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4OH][CH_3COOH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][CH_3COO^-][H^+][OH^-]} = \frac{K_W}{K_{NH_4OH} K_{CH_3COOH}}$$

Константы диссоциации основания и кислоты выражаются соответственно:

$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} ; K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

откуда следуют выражения для $[NH_4^+]$ и $[CH_3COO^-]$

$$[NH_4^+] = \frac{K_{NH_4OH}[NH_4OH]}{[OH^-]} , [CH_3COO^-] = \frac{K_{CH_3COOH}[CH_3COOH]}{[H^+]}$$

Чтобы получить формулу для расчета $[H^+]$, проведем ряд последо-

вательных преобразований. Из уравнения:



Вместо $[\text{NH}_4\text{OH}]$ подставим равную ей $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, получим

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{OH}^-]}$$

Затем в константу диссоциации кислоты

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

введем вместо $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равную ей $[\text{NH}_4^+]$, получим:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}^+] K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}$$

Умножаем числитель и знаменатель соотношения на $[\text{H}^+]$ и после сокращения $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и преобразований получим:

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right)^{1/2}$$

Из формулы видно, что концентрация ионов водорода в растворе соли слабой кислоты и слабого основания не зависит от концентрации раствора соли, а только от соотношения констант диссоциации кислоты и основания.

IV. Соль сильного основания и сильной кислоты. Такая соль в растворе диссоциирует полностью, например хлорид калия $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$. В отличие от рассмотренных выше случаев ионы соли – сильного электролита – не могут образовать с водой слабых электролитов, а раз нет взаимодействия с водой, то, следовательно, соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергаются. Среда в растворе остается нейтральной.

Гидролиз многокислотных или многоосновных солей протекает по ступеням.

Для характеристики гидролиза различных солей вводятся две величины.

Константа гидролиза ($K_{\text{гидр}}$) равна в момент динамического равновесия отношению произведения концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций гидролизующихся ионов соли.

Степень гидролиза ($\alpha_{\text{гидр}}$) – отношение числа гидролизованных мо-

лекул соли к числу растворенных

$$\alpha_{\text{гидр}} = \frac{N_{\text{гидролизованная}}}{N_{\text{растворенная}}}$$

Константы гидролиза соли растут по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса. Следовательно, возрастает и количество гидролизованных молекул. Степень гидролиза соли возрастает по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса.

4.4. Амфолиты. Изoeлектрическая точка

Амфолиты - молекулы, в структуре которых присутствуют как кислотные, так и основные группы (например, аминокислоты, белки). Амфолиты способны присоединять или отщеплять протоны, превращаясь либо в положительно, либо в отрицательно заряженные ионы, причем суммарный электрич. заряд амфолита равен нулю. Этот рН, при котором заряд амфолита равен нулю, обозначается как **изоэлектрическая точка** молекулы. В изоэлектрической точке амфолит не перемещается в электрическом поле.

Амфолиты образуют растворы с хорошими буферными свойствами. Благодаря способности к выборочной ионизации они противодействуют изменению рН при добавлении кислоты или основания. В присутствии кислот они принимают на себя протоны, удаляя последние из раствора, и противодействуют повышению его кислотности. При добавлении оснований амфолиты высвобождают ионы водорода в раствор, препятствуя возрастанию рН, и тем сохраняя его равновесие.

4.5. Понятие о буферном действии, гомеостазе и стационарном состоянии живого организма

Организм можно определить как физико-химическую систему, существ-

вующую в окружающей среде в **стационарном состоянии**. Именно эта способность живых систем сохранять стационарное состояние в условиях непрерывно меняющейся среды и обуславливает их выживание. Для обеспечения стационарного состояния у всех организмов - от морфологически самых простых до наиболее сложных - выработались разнообразные анатомические, физиологические и поведенческие приспособления, служащие одной цели - сохранению постоянства внутренней среды.

Гомеостаз - относительное динамическое постоянство внутренней среды (крови, лимфы, тканевой жидкости) и устойчивость основных физиологических функций (кровообращения, дыхания, терморегуляции, обмена веществ и т.д.) организма человека и животных. Регуляторные механизмы, поддерживающие физиологическое состояние или свойства клеток, органов и систем целостного организма на оптимальном уровне, называются гомеостатическими. Учение о гомеостазе - это учение о жизненных процессах, имеющих только одну цель: поддержание постоянства условий жизни во внутренней среде, как необходимый элемент свободной и независимой жизни.

Способность раствора поддерживать определенное значение рН называется **буферным действием**.

Буферным действием обладают:

1. Система слабая кислота – ее соль с сильным основанием, а также сочетание кислой и средней солей слабых кислот или двух кислых солей;
2. Система слабое основание – его соль с сильной кислотой;
3. Ионы и молекулы амфолитов – аминокислотные и белковые системы.

Основная функция буферных систем - предотвращение значительных сдвигов рН путём взаимодействия буфера, как с кислотой, так и с основанием. Действие буферных систем в организме направлено преимущественно на нейтрализацию образующихся кислот.

В организме одновременно существует несколько различных буферных систем. В функциональном плане их можно разделить на бикарбонатную и

небикарбонатную. Небикарбонатная буферная система включает гемоглобин, различные белки и фосфаты. Она наиболее активно действует в крови и внутри клеток.

4.6. Буферные системы: определение, классификация

Слабые кислоты и основания, в отличие от сильных (диссоциирующих практически полностью), распадаются на ионы в очень небольшой степени. Поэтому, например, в растворе слабой кислоты, можно выделить:

- общую кислотность – концентрация растворённой кислоты, которую можно определить титрованием раствором щёлочи до полной нейтрализации;
- активную кислотность – концентрации свободных протонов в растворе;
- потенциальную или резервную кислотность, заключённую в недиссоциированных молекулах кислоты.

Аналогично, слабые основания обладают тремя видами щёлочности.

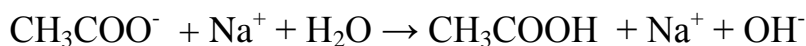
Кроме того, слабые электролиты подчиняются закону разведения Оствальда, согласно которому степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна корню квадратному из его концентрации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}},$$

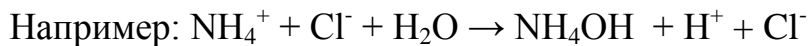
где K – константа диссоциации, C – молярная концентрация; или прямо пропорциональна корню квадратному из его разведения:

$$\alpha = \sqrt{KV}, \quad \text{где } V \text{ – разведение}$$

Как вы помните из курса средней школы, реакция среды в растворах солей определяется их способностью к гидролизу. Так, соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаясь гидролизу по аниону, смещают равновесие диссоциации воды в сторону образования гидроксид-анионов. Среда становится щелочной. Например:



Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, подвергаясь гидролизу по катиону, смешивает равновесие диссоциации воды в сторону образования протонов.



Буферные системы (БС) – водные растворы, препятствующие изменению рН при добавлении небольших количеств сильных кислот, оснований, а также при разбавлении и концентрировании.

Состав любой БС включает в себя 2 компонента в следующих вариантах:

- а) слабая кислота и её соль, образованная сильным основанием;
- б) слабое основание и его соль, образованная сильной кислотой.

Пример БС первого типа – ацетатный буфер:



где CH_3COOH – слабая кислота, а $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ – соль, образованная сильным основанием (NaOH).

Пример БС второго типа – аммиачный буфер:



где NH_4OH – слабое основание, $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ – его соль, образованная сильной кислотой (HCl).

Важнейшим компонентом БС является именно слабый электролит. Он обеспечивает резервную кислотность или основность.

Классификация кислотно-основных буферных систем:

Буферные системы могут быть четырех типов:

1. Слабая кислота и ее анион A^-/HA :

ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ в растворе CH_3COONa и CH_3COOH , область действия $\text{pH} = 3,8-5,8$.

Водород-карбонатная система $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ в растворе NaHCO_3 и H_2CO_3 , область её действия – $\text{pH} = 5,4-7,4$.

2. Слабое основание и его катион B/BH^+ :

аммиачная буферная система $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ в растворе NH_3 и NH_4Cl , область ее действия – $\text{pH} = 8,2-10,2$.

3. Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ в растворе Na_2CO_3 и NaHCO_3 , область ее действия $\text{pH} = 9,3-11,3$.

фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область ее действия $\text{pH} = 6,2-8,2$.

Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, т.к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H_2PO_4^- является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму «белок-кислота» или соответственно в форму «белок-основание».

4.7. Зона буферного действия и буферная емкость. Расчет pH протолитических систем

Реакция среды в растворе конкретной БС зависит от двух факторов: $K_{\text{дисс}}$ слабого электролита и соотношения компонентов. Значение pH БС может быть рассчитано **по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:**

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \lg[A^-]}{[HA]}$$

где $\text{p}K_a$ – показатель кислотности слабой кислоты (справочная, константная величина, например, для уксусной кислоты он равен +4,76), $[A^-]$ – концентрация соли $[HA]$ – концентрация слабой кислоты. Используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха можно приготовить буфер с заданным зна-

чением рН.

Способность буфера к сохранению рН не беспредельна, она определяется концентрацией компонентов и их соотношением. Количественно эта способность характеризуется величиной буферной ёмкости.

Буферная ёмкость – это количество молей любой сильной кислоты или щёлочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора для смещения его рН на 1. Буферная ёмкость тем выше, чем больше концентрация компонентов и чем ближе их соотношение к единице.

Буферная емкость (В) измеряется количеством моль или ммоль эквивалента кислоты или щелочи, добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет рН на единицу.

$$V = C \times V / \Delta pH \times V_{\text{буф}},$$

где В - буферная емкость,

С - концентрация кислоты или основания,

V - объем данного электролита,

V_{буф} – объем буферного раствора ,

ΔрН – изменение рН.

Буферная емкость зависит от ряда факторов:

1. Чем выше концентрации компонентов буферного раствора, тем больше его буферная емкость.

2. Буферная емкость зависит от отношения концентраций компонентов, а, следовательно, и от рН буфера. При рН=рКа буферная емкость максимальна.

3. Установлено, что достаточное буферное действие наблюдается, если концентрация одного из компонентов превышает концентрацию другого не более, чем в 10 раз.

Интервал рН=рКа±1 называется зоной буферного действия.

4. При разбавлении буферного раствора величина буферной емкости уменьшается вследствие снижения концентрации компонентов раствора.

Буферная ёмкость систем организма

№	Буферные системы организма	Буферная емкость, моль/л	
		Вк	Вщ
1	Гидрокарбонатная	40	2
2	Белковая	10	-
3	Фосфатная	2	0,5

Как следует из данных Таб. 4.2, буферная емкость по кислоте у буферных систем организма выше, чем буферная емкость по основанию. Это связано с особенностями метаболизма человеческого организма, образующего значительно больше кислотных продуктов, чем основных.

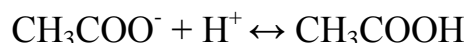
4.8. Механизм действия буферных систем

Механизм буферного действия рассмотрим на примере ацетатной БС: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$,

где CH_3COOH – слабая кислота, а $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ – соль, образованная сильным основанием (NaOH).

При добавлении:

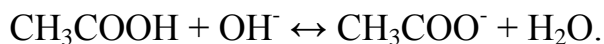
а) сильной кислоты (избытка протонов) ацетат-анион связывает этот избыток протонов (т.е. проявляет свойства основания) с образованием эквивалентного количества слабой уксусной кислоты:



Несмотря на увеличение общей кислотности, активная кислотность вырастет мало, так как оно произошло за счёт увеличения концентрации слабой кислоты, степень диссоциации которой понизится согласно закону Оствальда.

б) сильного основания (щёлочи, избытка OH^- -анионов) она нейтрали-

зуется за счёт резервной кислотности:



Активная кислотность при этом изменяется незначительно, так как согласно закону Оствальда уменьшение концентрации слабой кислоты приводит к росту степени её диссоциации.

Обратите внимание, что катион металла, входящего в состав соли, не принимает участие в буферном действии.

При разбавлении и концентрировании рН не изменяется, так как остаётся прежним соотношение компонентов БС.

4.9. Буферные системы крови: гидрокарбонатная, фосфатная, гемоглобиновая, белковая

Бикарбонатная (гидрокарбонатная) БС ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$) – мощная система плазмы крови, составляющая примерно 10% от её общей буферной ёмкости. В норме соотношение компонентов (гидрокарбонат-анион / угольная кислота) равно 20.

Механизм действия бикарбонатной БС в организме аналогичен такому ацетатной БС, с той лишь разницей, что при увеличении концентрации угольной кислоты, она интенсивно разлагается под действием фермента карбангидразы: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$.

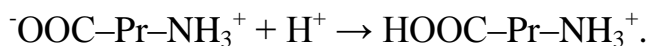
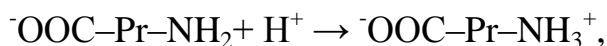
Образующийся при этом углекислый газ удаляется с выдыхаемым воздухом.

Фосфатная БС. Образована двумя ионами: гидро- и дигидрофосфат-анионами: $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$

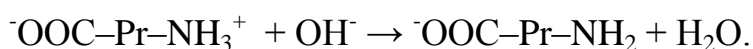
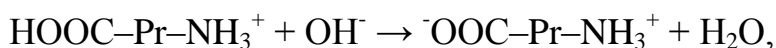
Первый из них выполняет роль соли, второй – слабой кислоты. На долю фосфатной БС приходится примерно 1% буферной ёмкости крови. Механизм её действия аналогичен описанному выше.

Белковая БС имеет меньшее значение в поддержании рН. Благодаря амфотерным свойствам белков, состав белковой БС условно можно пред-

ставить, как белок-кислоту (HOOC-Pr-NH_3^+) и белок-основание ($^-\text{OOC-Pr-NH}_2$), где Pr – протеин (белок). При добавлении в систему протонов они последовательно будут связываться с основными группами:



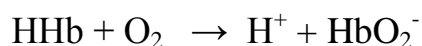
При добавлении в систему гидроксид-ионов они последовательно будут нейтрализоваться протонами, отщепляющимися от кислотных групп:



Гемоглибиновая БС – самая мощная в организме. Она действует в эритроцитах, обеспечивая примерно 76% буферной ёмкости крови. Она состоит из 2 сопряжённых кислотно-основных пар:

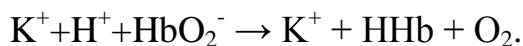


где HНб – дезоксигемоглобин, $\text{K}^+ + \text{Нб}^-$ - его калиевая соль; $\text{H}^+ + \text{НбO}_2^-$ - оксигемоглобин, являющийся более сильной кислотой, чем дезоксигемоглобин, а $\text{K}^+ + \text{НбO}_2^-$ - калиевая соль оксигемоглобина. Действует гемоглибиновая БС согласованно в периферических тканях и лёгких. В лёгочных капиллярах при высоком парциальном давлении кислорода гемоглобин на 98% насыщается кислородом, образуя оксигемоглобин. Оксигемоглобин как более сильная кислота, чем угольная, вытесняет её из гидрокарбонат-аниона, поступающего из периферических тканей. Выделившаяся угольная кислота под действием фермента карбангидразы разлагается на воду и углекислый газ, удаляемый с выдыхаемым воздухом:



В капиллярах периферических тканей, при низком парциальном давлении кислорода последний освобождается и используется в процессах биологического окисления. Дезоксигемоглобин, будучи более слабой ки-

слотой, чем угольная, образует молекулярную форму:



Источником протонов и гидрокарбонат-анионов является угольная кислота, образующаяся в периферических тканях из продуктов метаболизма – воды и углекислого газа. Следует обратить внимание, что гемоглобиновая БС является плазменно-клеточной и действует совместно с бикарбонатной.

4.10. Механизм сопряженного действия буферных систем

Защита от кислоты: при добавлении сильной кислоты (H^+) в работу вступает основной компонент буфера, связывая протоны водорода в слабую кислоту – компонент буфера. Поэтому рН среды практически не меняется. Защита от кислоты будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть основной компонент. Другими словами, буфер обладает определенной емкостью по кислоте.

Защита от щелочи: при добавлении щелочи (OH^-) в работу вступает кислотный компонент буфера, и, отдавая свои H^+ на OH^- , связывает их в воду, что не может повлиять на рН среды. В то же время кислотный компонент буфера превращается в сопряженное основание – компонент буфера. Поэтому рН среды практически не меняется. Защита от щелочи будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть кислотный компонент. Другими словами, буфер обладает определенной емкостью по основанию.

4.11. Понятие о кислотно-основном состоянии организма: рН крови, ацидоз, алкалоз, щелочной резерв крови

В поддержании кислотно-основного гомеостаза (баланс оптимальных концентраций кислотных и основных компонентов физиологических систем) участвуют все буферные системы организма. Действия их взаимосвя-

заны и находятся в состоянии равновесия. Наиболее связан со всеми буферными системами гидрокарбонатный буфер. Нарушения в любой буферной системе сказываются на концентрациях его компонентов, поэтому изменение параметров гидрокарбонатной буферной системы может достаточно точно характеризовать КОС организма.

КОС крови в норме характеризуется следующими метаболическими показателями:

pH плазмы $7,4 \pm 0,05$;

$[\text{HCO}_3^-] = (24,4 \pm 3)$ моль/л — щелочной резерв крови;

$p\text{CO}_2 = 40$ мм рт.ст. - парциальное давление CO_2 над кровью.

Из уравнения Гендерсона-Гассельбаха для гидрокарбонатного буфера очевидно, что при изменении концентрации или парциального давления CO_2 происходит изменение КОС крови.

Поддержание оптимального значения реакции среды в различных частях организма достигается благодаря согласованной работе буферных систем и органов выделения. Сдвиг реакции среды в кислую сторону называют **ацидоз**, а в основную – **алкалоз**. Критическими значениями для сохранения жизни являются: сдвиг в кислую сторону до **6,8**, а в основную – **8,0**. По происхождению ацидоз и алкалоз могут быть дыхательными или метаболическими.

Метаболический ацидоз развивается вследствие:

- а) повышенной продукции метаболических кислот;
- б) в результате потери гидрокарбонатов.

Повышенная продукция метаболических кислот происходит при:

1. сахарном диабете I типа, длительном, полном голодании или резком сокращении доли углеводов в рационе;
2. лактатацидозе (шок, гипоксия, сахарный диабет II типа, сердечная недостаточность, инфекции, отравление алкоголем).

Повышенная потеря гидрокарбонатов возможна с мочой (почечный ацидоз), или с некоторыми пищеварительными соками (панкреатический,

кишечный).

Дыхательный (респираторный) ацидоз развивается при гиповентиляции лёгких, которая, независимо от вызвавшей её причины, приводит к росту парциального давления CO_2 более 40 мм рт. ст. (**гиперкапния**). Это бывает при заболеваниях органов дыхания, гиповентиляции легких, угнетении дыхательного центра некоторыми препаратами, например, барбитуратами.

Метаболический алкалоз наблюдается при значительных потерях желудочного сока вследствие повторной рвоты, а также в результате потери протонов с мочой при гипокалиемии, при запорах (когда накапливаются щелочные продукты в кишечнике; ведь источником бикарбонат-анионов является поджелудочная железа, протоки которой открываются в 12-перстную кишку), а также при длительном приеме щелочной пищи и минеральной воды, соли которой подвергаются гидролизу по аниону.

Дыхательный (респираторный) алкалоз развивается вследствие гипервентиляции лёгких, приводящей к избыточному выведению CO_2 из организма и понижению его парциального давления в крови менее 40 мм рт. ст. (**гипокапния**). Это бывает при вдыхании разреженного воздуха, гипервентиляции легких, развитии тепловой одышки, чрезмерного возбуждения дыхательного центра вследствие поражения головного мозга.

При ацидозах в качестве экстренной меры используют внутривенное вливание 4 – 8 % гидрокарбоната натрия, 3,66%- ного раствора трисамина $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ или 11 % лактата натрия. Последний, нейтрализуя кислоты, не выделяет CO_2 , что повышает его эффективность.

Алкалозы корректируются сложнее, особенно метаболические (связанные с нарушением систем пищеварения и выделения). Иногда используют 5 % раствор аскорбиновой кислоты, нейтрализованный бикарбонатом натрия до pH 6 – 7.

Щелочной резерв - это количество бикарбоната (NaHCO_3) (точнее объем CO_2 , который может быть связан плазмой крови). Эту величину

лишь условно можно рассматривать как показатель кислотно-щелочного равновесия, так как, несмотря на повышенное или пониженное содержание бикарбоната, при наличии соответствующих изменений H_2CO_3 рН может оставаться совершенно нормальным.

Так как компенсаторные возможности посредством дыхания, первоначально используемые организмом, ограничены, решающая роль в поддержании постоянства переходит к почкам. Одной из основных задач почек является удаление из организма H^+ -ионов в тех случаях, когда вследствие каких-либо причин в плазме наступает сдвиг в сторону ацидоза. Ацидоз не может быть скорректирован, если не будет удалено соответствующее количество H^+ -ионов. Почки используют при этом 3 механизма:

1. Обмен ионов водорода на ионы натрия, которые, соединяясь с образующимися в канальцевых клетках анионами HCO_3^- , полностью подвергаются обратному всасыванию в виде NaHCO_3 ,

Предпосылкой выделения H^+ -ионов с помощью этого механизма является активируемая карбоангидразой реакция $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, причем H_2CO_3 распадается на ионы H^+ и HCO_3^- . При этом обмене ионов водорода на ионы натрия происходит обратное всасывание всего отфильтрованного в клубочках бикарбоната натрия.

2. Выделение с мочой ионов водорода и обратное всасывание ионов натрия происходит также путем превращения в дистальных отделах канальцев щелочной соли фосфата натрия (Na_2HPO_4) в кислую соль дифосфата натрия (NaH_2PO_4).

3. Образование солей аммония: аммиак, образующийся в дистальных отделах почечных канальцев из глутамина и других аминокислот, способствует выделению H^+ -ионов и обратному всасыванию ионов натрия; происходит образование NH_4Cl вследствие соединения аммиака с HCl . Интенсивность образования аммиака, необходимого для нейтрализации сильной HCl , тем больше, чем выше кислотность мочи.

Основные параметры КОС

pH	$N \approx 7,4$	(среднее значение в артериальной крови)
pCO ₂	40 мм. рт. ст. (парциальное давление CO ₂ в плазме крови)	Этот компонент непосредственно отражает дыхательный компонент в регуляции КОС (КЩР). ↑(гиперкапния) наблюдается при гиповентиляции, что характерно для дыхательного ацидоза. ↓(гипокапния) наблюдается при гипервентиляции, что характерно для респираторного алкалоза. Однако, изменения pCO ₂ могут быть и следствием компенсации со стороны метаболических нарушений КОС. Чтобы отличить эти ситуации друг от друга, требуется рассмотреть pH и [HCO ₃ ⁻]
pO ₂	95 мм. рт. ст.	(парциальное давление в плазме крови)
СБ или SB	24 мэкв/л	СБ – стандартный бикарбонат плазмы т.е. [HCO ₃ ⁻] ↓ - при метаболическом ацидозе, или при компенсации дыхательного алкалоза. ↑ - при метаболическом алкалозе или при компенсации дыхательного ацидоза.

Дополнительные индексы

БО или ВВ (base buffers)	Буферные основания. Это сумма всех анионов цельной крови, принадлежащих буферным системам.
ДО или ВД (base deficiency)	Дефицит оснований. Это разница между практической и должной величиной БО при метаболическом ацидозе. Определяется как количество оснований, которое необходимо добавить к крови, чтобы довести ее pH до нормы (при pCO ₂ = 40 мм. рт. ст. t° = 38°С)
ИО или ВЕ (base excess)	Избыток оснований. Это разница между фактической и должной величинами БО при метаболическом алкалозе.

В норме, условно говоря, не существует ни дефицита, ни избытка оснований (ни ДО, ни ИО). Фактически, это выражается в том, что разница должного и фактического БО находится в нормальных условиях в пределах $\pm 2,3$ мэкв/л. Выход этого показателя из коридора нормы типичен для метаболических нарушений КОС. Аномально высокие значения характерны для метаболического алкалоза. Аномально низкие – для метаболиче-

ского ацидоза.

Лабораторно-практическая работа

Опыт 1. Сравнение буферной ёмкости сыворотки крови и фосфатной БС

Отмерить мл	№ колбы	
	№ 1	№ 2
Сыворотка крови (разведение 1:10)	2,0	-
Фосфатная БС (разведение 1:10), рН = 7,4	-	2,0
Фенолфталеин (индикатор)	2 капли	2 капли

Титровать 0,1 н р-ром NaOH до малинового окрашивания (рН = 9,0).

Результаты занести в таблицу

мл NaOH		
---------	--	--

Буферную ёмкость рассчитать по формуле:

$V \text{ р-ра NaOH} \times 10(\text{разведение}) \times [\text{NaOH}] / 2(\text{мл})$ (рН_{после титрования} – рН_{исходное})

	Буферная ёмкость
Сыворотка	
Фосфатный буфер	

Заключение.....

5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Типы окислительно-восстановительных (редокс) реакций в организме человека

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления двух или более веществ.

Степень окисления – это условный заряд на атоме, если считать, что молекула создана по ионному механизму (или – это количество принятых или отданных электронов).

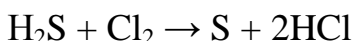
Восстановители – атомы, молекулы, ионы – отдающие электроны.

Окислители - атомы, молекулы, ионы – принимающие электроны.

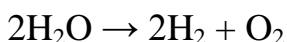
Восстановители участвуют в процессе окисления, повышая свою степень окисления. Окислители - участвуют в процессе восстановления, понижая свою степень окисления.

Виды окислительно-восстановительных реакций:

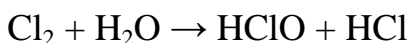
1. Межмолекулярные - реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах разных веществ, например:



2. Внутримолекулярные - реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах одного и того же вещества, например:

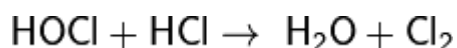


3. Диспропорционирование (самоокисление-самовосстановление) - реакции, в которых один и тот же элемент выступает и как окислитель, и как восстановитель, например:



4. Репропорционирование (конпропорционирование, контрдиспро-

порционирование) - реакции, в которых из двух различных степеней окисления одного и того же элемента получается одна степень окисления:



Типы окислительно-восстановительных реакций в организме человека:

1. Реакция дегидрирования: $\text{SH}_2 + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{S} + \text{NADH} + \text{H}^+$
2. Потеря электрона: $\text{O}_2^0 + 1e \rightarrow \text{O}_2^-$
3. Перенос 2H^+ от восстановленного субстрата на молекулярный кислород: $\text{SH}_2 + \text{O}_2^0 + 2e \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
4. Присоединение кислорода к субстрату: $\text{SH}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2^0 + 2e \rightarrow \text{HO-S-H}$

5.2. Механизм возникновения электродного и редокс-потенциалов. Уравнения Нернста-Петерса

Мерой окислительно-восстановительной способности веществ служат окислительно-восстановительные потенциалы. Рассмотрим механизм возникновения потенциала. При погружении химически активного металла (Zn, Al) в раствор его соли, например Zn в раствор ZnSO_4 , происходят дополнительное растворение металла в результате процесса окисления, образование пары, двойного электрического слоя на поверхности металла и возникновение потенциала пары $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$.

Металл, погруженный в раствор своей соли, например цинк в растворе сульфата цинка, называют электродом первого рода. Это двухфазный электрод, который заряжается отрицательно. Потенциал образуется в результате реакции окисления (рис. 5.1).

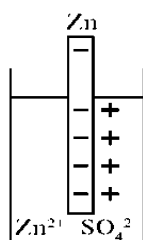
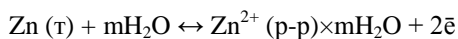


Рис. 5.1. Окисление цинка



При погружении в раствор своей соли малоактивных металлов (Cu) наблюдается противоположный процесс. На границе металла с раствором соли происходит осаждение металла в результате процесса восстановления иона, обладающего высокой акцепторной способностью к электрону, что обусловлено высоким зарядом ядра и малым радиусом иона. Электрод заряжается положительно, в приэлектродном пространстве избыточные анионы соли формируют второй слой, возникает электродный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$. Потенциал образуется в результате процесса восстановления (рис. 5.2). Механизм, величина и знак электродного потенциала определяются строением атомов участников электродного процесса.

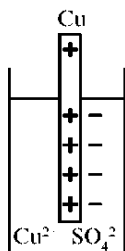
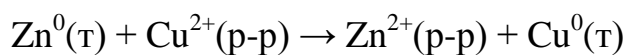


Рис. 5.2. Восстановление меди
 $\text{Cu}^{2+}(\text{p-p}) \times m\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}(\tau) + m\text{H}_2\text{O}$

Итак, потенциал, который возникает на границе раздела металла с раствором в результате окислительного и восстановительного процессов, протекающих с участием металла (электрода) и образованием двойного электрического слоя называют электродным потенциалом.

Если отводить электроны с цинковой пластины на медную, то равновесие на пластинках нарушается. Для этого соединим цинковую и медную пластины, погруженные в растворы их солей, металлическим проводником, приэлектродные растворы - электролитным мостиком (трубка с раствором K_2SO_4), чтобы замкнуть цепь. На цинковом электроде протекает полуреакция окисления: $\text{Zn}^0(\tau) - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{p-p})$, а на медном - полуреакция восстановления: $\text{Cu}^{2+}(\text{p-p}) + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0(\tau)$

Электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



В-ль ок-ль

Окислительно-восстановительные потенциалы пары зависят от природы участников электродного процесса и соотношения равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм участников электродного процесса в растворе, температуры раствора и описываются уравнением Нернста.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной системы является редокс-потенциал, возникающий на границе раздела фаз платина - водный раствор. Величина потенциала в единицах СИ измеряется в вольтах (В) и рассчитывается по уравнению Нернста-Петерса:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} a^m(\text{H}^+),$$

где $a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ - активность окисленной и восстановленной форм соответственно; R - универсальная газовая постоянная; T - термодинамическая температура, К; F - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n - число электронов, принимающих участие в элементарном редокс-процессе; a - активность ионов гидроксония; m - стехиометрический коэффициент перед ионом водорода в полуреакции. Величина φ° - стандартный редокс-потенциал, т.е. потенциал, измеренный при условиях $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = a(\text{H}^+) = 1$ и данной температуре.

Стандартный потенциал системы $2\text{H}^+/\text{H}_2$ принят равным 0 В. Стандартные потенциалы являются справочными величинами, табулируются при температуре 298К. Сильнокислая среда не характерна для биологических систем, поэтому для характеристики процессов, протекающих в живых системах, чаще используют формальный потенциал, определяемый при условии $a(\text{Ox}) = a(\text{Red})$, рН 7,4 и температуре 310К (физиологический уровень). При записи потенциала пара указывается в виде дроби, причем окислитель записывается в числителе, а восстановитель в знаменателе.

Для 25°C (298K) после подстановки постоянных величин ($R = 8,31$ Дж/моль×град; $F = 96500$ Кл/моль) уравнение Нернста принимает следующий вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{о.ф.}}^x}{c_{\text{в.ф.}}^y},$$

где φ° - стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары, V ; $C_{\text{о.ф.}}$ и $C_{\text{в.ф.}}$ - произведение равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм соответственно; x и y - стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакций.

Редокс-системы делят на два типа:

1. в системе осуществляется только перенос электронов: $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{4+}$. Это изолированное окислительно-восстановительное равновесие;

2. системы, когда перенос электронов дополняется переносом протонов, т.е. наблюдается совмещенное равновесие разных типов: протолитическое (кислотно-основное) и окислительно-восстановительное с возможной конкуренцией двух частиц протонов и электронов. В биологических системах важные редокс-системы относятся к этому типу.

Примером системы второго типа является процесс утилизации перекиси водорода в организме: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, а также восстановление в кислой среде многих окислителей, содержащих кислород: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- . Например, $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. В данной полуреакции участвуют электроны и протоны.

Итак, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – это потенциал системы, в которой активности окислительной и восстановительной форм данного вещества равны единице. ОВП измеряется с помощью окислительно-восстановительных электродов в сочетании со стандартными электродами сравнения.

В каждой окислительно-восстановительной реакции есть своя редокс-пара – эта пара имеет вещество в окисленной и восстановленной

форме ($\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$).

Количественной мерой активности редокс-пары является величина ее ОВП.

ОВПпары>>>окислитель

ОВПпары<<<восстановитель

ОВП зависит от:

- Природы редокс-пары,
- Концентрации
- Температуры

5.3. Сравнительная сила окислителей и восстановителей. Прогнозирование направления редокс-процессов по величинам редокс-потенциалов

Окислительно-восстановительный потенциал является мерой окислительно-восстановительной способности веществ. Значение стандартных потенциалов пар указаны в справочных таблицах.

Стандартные потенциалы электродов (E°), выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «-», а знак «+» имеют стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют **электрохимический ряд напряжений металлов**: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

В ряду редокс-потенциалов отмечают следующие закономерности.

1. Если стандартный редокс-потенциал пары отрицателен, например $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{p})/\text{Zn}^\circ(\text{т})) = -0,76 \text{ В}$, то по отношению к водородной паре, потенциал которой выше, данная пара выступает в качестве восстановителя (**реакции окисления**).

2. Если потенциал пары положителен, например $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{p})/\text{Cu}(\text{т})) =$

+0,345 В по отношению к водородной или другой сопряженной паре, потенциал которой ниже, данная пара является окислителем (**реакции восстановления**).

3. Чем выше алгебраическая величина стандартного потенциала пары, тем выше окислительная способность окисленной формы и ниже восстановительная способность восстановленной формы этой пары. Снижение величины положительного потенциала и возрастание отрицательного соответствует падению окислительной и росту восстановительной активности. Например:

$F_2^\circ + 2e = 2F^-$; $\varphi^\circ(F_2^\circ/2F^-) = +2,87 \text{ В}$ — выражена окислительная тенденция;

$H_2^\circ + 2e = 2H^-$; $\varphi^\circ(H_2^\circ/2H^-) = -2,23 \text{ В}$ — выражена восстановительная тенденция.

Сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?

Разность между стандартными окислительными потенциалами окисленной и восстановленной полупар называют электродвижущей силой (ЭДС).

$$E^0 = E_{ок} - E_{восст}$$

Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.

Для установления возможности самопроизвольного протекания в стандартных условиях ОВР необходимо:

Рассчитать ЭДС реакции согласно уравнению Нернста

$$E = E^0 + 0,0592/n \lg C_{ок}/C_{восст}$$

Рассчитать энергию Гиббса

$$G^0_{298} = -n \times F \times E^0$$

Если:

$E > 0, G < 0$ - реакция протекает самопроизвольно

$E < 0, G > 0$ – реакция протекает в обратном направлении

$E = 0, G = 0$ - химическое равновесие

5.4. Физико-химические принципы транспорта электронов в электронотранспортной цепи митохондрий

Все типы окислительно-восстановительных процессов происходят при окислении субстратов в митохондриях, на внутренних мембранах которых размещаются ансамбли из ферментов – дегидрогеназ, коферментов (НАД², ФАД³, УБХ⁴), серии цитохромов b, c₁, c и фермента – цитохромоксидазы. Они образуют систему клеточной дыхательной цепи, с помощью которой происходит эстафетная передача протонов и электронов от субстрата к молекулам кислорода, доставленным гемоглобином к клетке.

Каждый компонент дыхательной цепи характеризуется определённым значением окислительно-восстановительного потенциала. Движение электронов по дыхательной цепи происходит ступенчато от веществ с низким потенциалом (-0,32 В) к веществам с более высоким потенциалом (+0,82 В), поскольку любое соединение может отдать электроны только соединению с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом (табл. 5.1).

Табл. 5.1

Стандартные редокс-потенциалы биомолекул дыхательной цепи

система	полуреакция	редокс-потенциал, В
НАД ⁺ /НАДН+Н ⁺	НАД ⁺ + 2Н ⁺ + 2 ē → НАДН+Н ⁺	-0,32
ФАД/ФАД×Н ₂	ФАД ⁺ + 2Н ⁺ + 2 ē → ФАД×Н ₂	-0,22
УБХ/ УБХ×Н ₂	УБХ + 2Н ⁺ + 2 ē → УБХ×Н ₂	-0,04
цитохром b	Fe ³⁺ → Fe ²⁺	0,07
цитохром c ₁		0,23

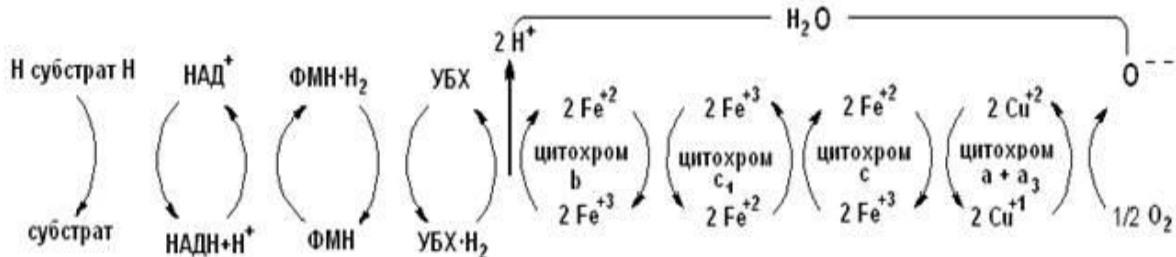
² НАД - никотинамидадениндинуклеотид

³ ФАД - флавинадениндинуклеотид

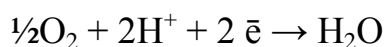
⁴ УБХ - убихинон

цитохром с		0,25
цитохром a+a ₃	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$	0,55
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0,82

Цепь тканевого дыхания можно представить в виде схемы:



В результате биологического окисления (дегидрирования) два атома водорода (в виде двух протонов и двух электронов) от субстрата поступают в дыхательную цепь. Сначала происходит эстафетная передача протона и пары электронов молекуле НАД^+ , превращающейся в восстановленную форму $\text{НАДН}+\text{H}^+$, затем системе флавиновых оснований (ФАД/ФАД \times Н₂ или ФМН/ФМН \times Н₂), следующим акцептором двух протонов и двух электронов является убихинон (УБХ). Далее происходит передача только электронов: два электрона от УБХ \times Н₂ принимают на себя последовательно цитохромы в соответствии с величинами их редокс-потенциалов (табл. 5.1). Последний из компонентов – цитохромоксидаза переносит электроны непосредственно молекуле кислорода. Восстановленный кислород с двумя протонами, полученными от УБХ \times Н₂ образует молекулу воды.



Необходимо отметить, что каждая молекула кислорода взаимодействует с двумя электронотранспортными цепями, поскольку в структуре цитохромов возможен только одноэлектронный перенос $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Особенностью функционирования дыхательной цепи ферментов является наличие в ней участков, где соседние компоненты резко отличаются значениями окислительно-восстановительных потенциалов, именно здесь происходит сопряжение окисления с фосфорилированием АДФ (это комплекс 1 – НАДН/убихинон, комплекс 3 – убихинон/цитохром с и комплекс

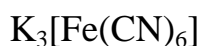
4 - цитохромоксидазный комплекс). Такой комплекс, встроенный в мембрану фосфолипида способен функционировать как протонный насос.

5.5. Основные положения координационной теории Вернера.

Природа химической связи в комплексных соединениях

Комплексными соединениями называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами. Комплексные соединения можно рассматривать как сложные соединения высшего порядка, состоящие из простых молекул, способных к самостоятельному существованию в растворе.

Координационную теорию Вернера рассмотрим на примере:

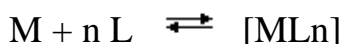


внешняя и внутренняя сфера

Согласно данной теории, **центральный атом** или **ион**, в большинстве случаев в форме катиона (обычно положительно заряженный), координирует (т.е. близко располагает) вокруг себя некоторое число анионов или молекул, которые называются **лигандами**, (или аддендами – старое название). Простые положительно заряженные катионы в роли лигандов не выступают.

Центральный атом (комплексообразователь)

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:



где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L. Атом M получил название комплексообразователя или центрального атома.

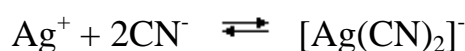
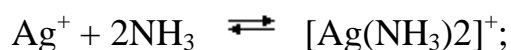
В комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$ ком-

плексообразователями являются медь (II), кремний (IV), железо (II), бор (III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления.

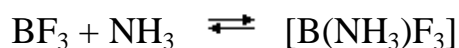
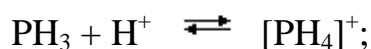
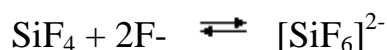
Отрицательные условные ионы (т.е. атомы в отрицательной степени окисления) играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Это, например, атом азота (III) в катионе аммония $[\text{NH}_4]^+$ и т.п.

Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, содержат атомы никеля (0) и железа (0).

Комплексообразователь (выделен жирно) может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например:



так и находясь в составе молекулы:



В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах.

Комплексное соединение может включать несколько комплексных ионов, в каждом из которых содержится свой комплексообразователь. Например, в одноядерном комплексном соединении состава $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ комплексообразователи K(I) и Al(III), а в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ – Cu(II) и Pt(IV).

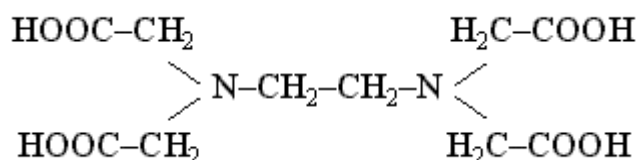
Лиганды

В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексообразователем, называются лигандами (от латинского «ligare» - связывать). В комплексных

ионах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается межмолекулярное взаимодействие лигандов с образованием водородных связей.

Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, органических соединений – этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α -аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



и другие.

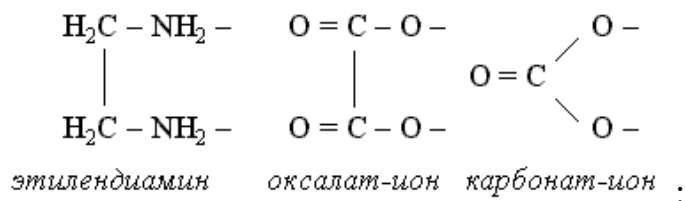
Дентатность лиганда

Чаще всего лиганд бывает связан с комплексообразователем через один из своих атомов одной двухцентральной химической связью. Такого рода лиганды получили название монодентатных. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие.

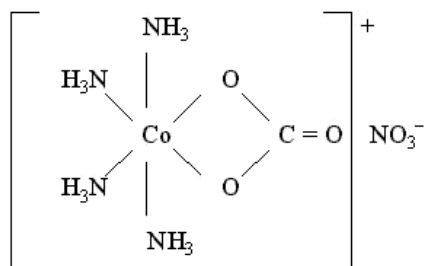
Некоторые распространенные лиганды типа молекул воды H_2O , гидроксид-иона OH^- , тиоцианат-иона NCS^- , амид-иона NH_2^- , монооксида углерода CO в комплексах преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях (в мостиковых структурах) становятся бидентатными.

Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда бидентатными. Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и т.п. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексообразователем две химические связи в соответствии с особенно-

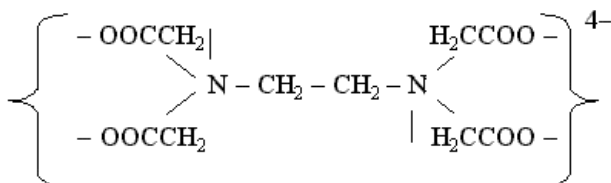
стями своего строения:



Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бидентатный лиганд – ион CO_3^{2-} образует две связи с комплексообразователем – условным ионом $\text{Co}(\text{III})$, а каждая молекула лиганда NH_3 – только одну связь:



Примером гексадентатного лиганда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Полидентатные лиганды могут выступать в роли мостиковых лигандов, объединяющих два и более центральных атома.

Число лигандов, окружающих центральный ион, называется **координационным числом (КЧ)**. Координационное число может иметь значения 2; 3; 4; 5; 6 и т.д. вплоть до 12 (например, для некоторых соединений редкоземельных металлов). Наиболее часто встречаются координационные числа 2; 4; 6. Координационные числа выше 8 встречаются реже.

Значение кч комплексообразователя зависят от многих факторов:

- от природы лиганда и его электронных свойств;
- агрегатного состояния;
- концентрации компонентов;

- температуры раствора;

но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.

Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость. Так, для элементов-комплексообразователей, имеющих степень окисления +1 (Ag^1 , Cu^1 , Au^1 , I^1 и др.) наиболее характерно координационное число 2 – например, в комплексах типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$.

Элементы-комплексообразователи со степенью окисления +2 (Zn^2 , Pt^2 , Pd^2 , Cu^2 и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4, такие как $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]_2^-$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]_2^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В аквакомплексах координационное число комплексообразователя в степени окисления +II чаще всего равно 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Элементы-комплексообразователи, обладающие степенью окисления +3 и +4 (Pt^4 , Al^3 , Co^3 , Cr^3 , Fe^3), имеют в комплексах, как правило, КЧ=6. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Известны комплексообразователи, которые обладают практически постоянным координационным числом в комплексах разных типов. Такими являются кобальт (III), хром (III) или платина (IV) с КЧ=6 и бор (III), платина (II), палладий (II), золото (III) с КЧ=4. Тем не менее, большинство комплексообразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия (III) возможны КЧ=4 и КЧ=6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$.

Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

Центральный атом вместе с координированными лигандами образуют **внутреннюю координационную** (т.е. комплексную) **сферу**, которую при записи формулы заключают в квадратные скобки. Остальные ионы, не

разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя **внешнюю координационную сферу**. Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^- и K^+ . В нейтральных комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ внешняя сфера отсутствует.

Обычно внешнюю сферу составляют простые одноатомные или многоатомные ионы. Однако возможны случаи, когда комплексное соединение состоит из двух и более внутренних сфер, выполняющих функции катионной и анионной части соединения. Здесь каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой.

Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функции внешнесферных ионов могут выполнять:

- комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,
- комплексные анионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

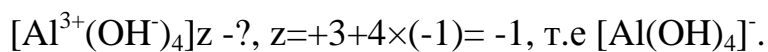
Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы. При обменных реакциях комплексные ионы переходят из одних соединений в другие, не изменяя своего состава.

Во внутренней сфере связь комплексообразователя с лигандами имеет **донорно-акцепторное происхождение** и является **ковалентной**. Роль акцептора электронов выполняет комплексообразователь, имеющий свободные орбитали и достаточно большой положительный заряд ядра, а роль донора выступают лиганды, способные отдавать комплексообразователю неподеленную электронную пару. Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами **электростатического взаимодействия**.

Определение заряда (z) основных частиц комплексного соединения

на примере: $K[Al(OH)_4]$.

Заряд внутренней сферы комплексного соединения равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и всех лигандов:



Наоборот, зная заряд комплексного иона и заряды лигандов ($[Al(OH)_4]^{-}$), можно определить степени окисления комплексообразователя: $x + (-1) \times 4 = -1$; $x = +3$. Степень окисления алюминия +3.

Заряд внутренней сферы компенсируется ионами внешней сферы комплексного соединения. В приведенном примере внутренней координационной сферой является $[Al(OH)_4]^{-}$. Заряд аниона в этом случае компенсирует катион K^{+} , находящийся во внешней координационной сфере.

Классификация лигандов

В качестве лигандов выступают молекулы или ионы, содержащие донорные атомы (наиболее распространенные N, P, O, галогены), способные отдавать комплексообразователю неподеленную электронную пару.

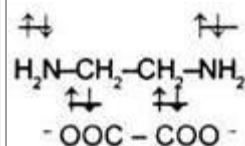
Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплексного соединения, называется **координационной ёмкостью (дентатностью) лиганда**. Она определяется числом электронных пар лиганда, которые участвуют в образовании координационной связи с центральным атомом.

По числу связей, образуемых лигандами с комплексообразователем, лиганды делятся на моно-, ди- и полидентатные::

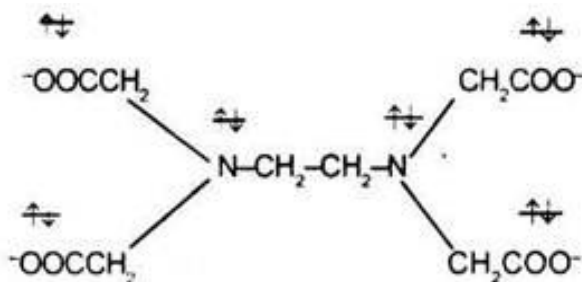
1. К монодентатным относятся анионы F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , N^{-} , CN^{-} , NO^{-} , SCN^{-} и т.д., нейтральные молекулы (NH_3 , амины, например, первичные RNH_2 (R - органический радикал), молекулы воды и т.д.), имеющие только один донорный атом.

2. К бидентатным лигандам относятся молекулы или ионы, содержащие две функциональные группы, способные быть донором двух электронных пар. Например,

Молекула этилендиамина \rightleftharpoons Дианион щавелевой кислоты



3. К полидентатным лигандам можно отнести 6-дентатный лиганд тетраанион этилендиаминтриуксусной кислоты (ЭДТА):



5.6. Классификация и номенклатура комплексных соединений

Классификация комплексных соединений

Существует несколько систем классификации комплексных соединений, которые основываются на различных принципах.

1. По знаку заряда комплекса:

1. Катионные комплексы образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - хлорид тетраамминцинка (II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ - хлорид гексаамминкобальта (II)

2. Анионные комплексы: в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ – тетрафторобериллат (II) калия

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагидроалюминат (III) лития

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия

3. Нейтральные комплексы образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона - комплексообразователя отрицательных ионов

и молекул.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина (II)

Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ внешней сферы не имеет и заряд комплекса равен 0.

2. По принадлежности комплексного соединения к определенному классу соединений:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Есть и вещества, не диссоциирующие на ионы, т.е. неэлектролиты

3. По природе лиганда:

- аквакомплексы (лигандом выступает вода: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др.),

- аммиакаты (лигандом выступает аммиак, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и др.),

- ацидокомплексы (анионы - кислоты). К ним относятся комплексные соли: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, комплексные кислоты: $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

- гидроксокомплексы (OH), например: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и др.

- карбонилы - комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода (II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

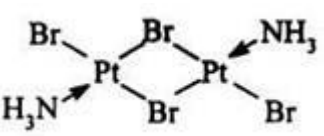
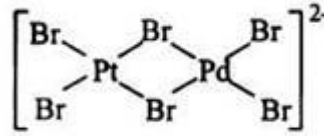
- комплексы с макроциклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом (хлорофилл, гемоглобин, цианокобаламин).

4. По внутренней структуре комплекса:

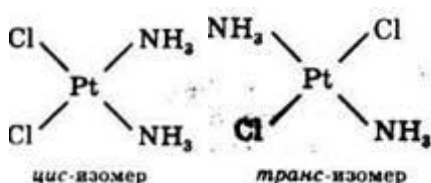
- моноядерные – если комплекс содержит только один атом металла - комплексообразователя (пример, PdCl_4 – имеет один атом палладия);

- многоядерные или полиядерные – если он содержит два или более атомов металла (комплекс платины $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – содержащий два атома

платины.

Если полиядерные комплексы содержат атомы металла одинаковой химической природы, то они называются <u>гомометаллическими</u> :	
Если же в полиядерном комплексе имеются атомы металла-комплексобразователя разной химической природы, то такие комплексы называются <u>гетерометаллическими</u> . Так, из двух биядерных комплексов:	

Для комплексных соединений, содержащих во внутренней сфере различные лиганды, характерна геометрическая изомерия, когда при одинаковом составе внутренней сферы лиганды в ней располагаются по-разному относительно друг друга.



Геометрические изомеры комплексных соединений отличаются не только по физическим и химическим свойствам, но и биологической активностью. Цис-изомер $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ имеет ярко выраженную противоопухолевую активность, а транс-изомер – нет.

Номенклатура комплексных соединений.

Название комплексных солей образуют по общему правилу: сначала называют анион, а затем – катион в родительном падеже

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей с той лишь разницей, что указываются лиганды и степень окисления центрального атома. К названиям лигандов-анионов добавляют суффикс -о (сульфато-, хлоро-, бром-, циано-, и т.д.). Наиболее важные лиганды-молекулы: H_2O - аква, NH_3 - аммин, CO - карбонил.

Число монодентатных лигандов указывают греческими числительными: 1 - моно (часто не приводится), 2 - ди, 3 - три, 4 - тетра, 5 - пента, 6 - гекса. Для полидентатных лигандов (например, этилендиамин, оксалат) используют бис-, трис-, тетракис- и т.д.

Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание -ат (примеры: цинкат, хромат, феррат), после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.

После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

Если присутствуют несколько лигандов, они перечисляются в алфавитном порядке и префиксы не изменяют этот порядок, например $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ - тетрааквадихлорохром (III)-ион (хотя рекомендуют сначала указывать название отрицательно заряженных лигандов, а затем названия нейтральных молекул).

Примеры:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ – дигидроксотетрахлороплатинат (IV) аммония

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ - трифторотриаквахром

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]$ - динитритохлоротриамминкобальт

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ - нитрат тетрааквалития

5.7. Изомерия и пространственное строение комплексных соединений

Под изомерией понимают способность к разному взаимному распо-

ложению атомов и атомных фрагментов в соединениях одинакового общего состава, диктующую отличия в химических и физических свойствах соответствующих соединений – изомеров. В случае координационных соединений указанные различия могут быть связаны как со спецификой расположения лигандов во внутренней координационной сфере, так и с распределением лигандов между внутренней и внешними сферами.

Изомерия прямо связана с наличием или отсутствием в соединении тех или иных элементов симметрии: поворотных осей, зеркально-поворотных осей, центра и плоскостей симметрии.

Стереохимическая конфигурация характеризует относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле химического соединения. Смысл этого термина зависит от конкретного пространственного расположения атомов в структуре комплекса. Его используют для описания фигуры или многогранника вместе с дополнительным определением, характеризующим специфику пространственного расположения атомов. Так, можно говорить о цис- или транс-конфигурации; D (d), L(l), DL (dl) - соответственно право-, левовращающая конфигурация, рацемат.

Существуют изомеры двух типов:

1. Соединения, в которых состав внутренней сферы и строение координированных лигандов идентичны (геометрические, оптические, конформационные, координационного положения);
2. Соединения, для которых возможны различия в составе внутренней сферы и строении лигандов (ионизационные, гидратные, координационные, лигандные).

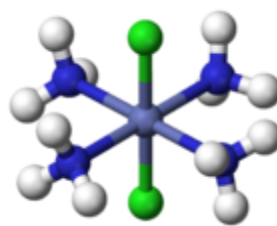
Пространственная (геометрическая) изомерия

Этот вид изомерии вызван неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдр-

рическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды. С увеличением числа различных лигандов во внутренней сфере растет число геометрических изомеров.



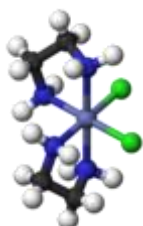
цис-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



транс-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

Оптическая изомерия

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся зеркальным отображением друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют иногда ещё зеркальной изомерией.



Λ-цис-[CoCl₂(en)₂]⁺



Δ-цис-[CoCl₂(en)₂]⁺

Структурная изомерия

Гидратная (сольватная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем. Например: [Cr(H₂O)₆]Cl₃ (фиолетовый), [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂×H₂O (светло-зелёный), [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl×2H₂O (темно-зелёный).

Ионизационная изомерия определяется различным распределением заряженных лигандов между внутренней и внешней сферами комплекса и характеризует способность координационных соединений с одним и тем же элементарным составом давать в растворе разные ионы. Примеры соеди-

нений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (красно-фиолетовый), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (красный).

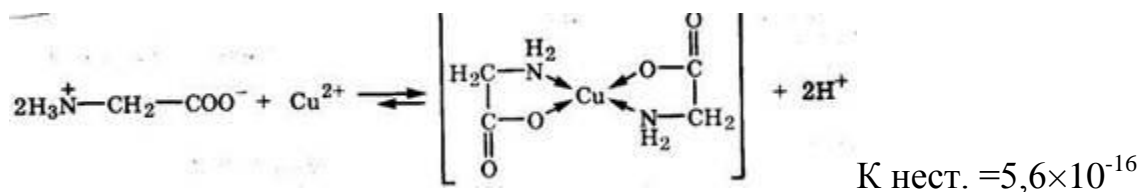
Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

5.8. Полидентатные лиганды. Хелатирование.

Конкуренция за лиганд или за комплексообразователь

Особенно эффективное связывание ионов комплексообразователя происходит при реакции с полидентатными (многозубыми) лигандами. Эти лиганды благодаря наличию в них двух и более электронодонорных центров способны образовывать несколько связей с ионами металлов, формируя устойчивую циклическую структуру (т.е. ион металла захватывается полидентатным лигандом подобно жертве, попавшей в клешни рака). В связи с этим такие комплексные соединения получили названия хелатов.

Хелаты - устойчивые комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом является компонентом циклической структуры. Простейшими хелатообразующими лигандами являются бидентатные лиганды, образующие две связи с центральным атомом, например, глицин:



Конкуренция за лиганд или за ион-комплексообразователь

Процессы образования комплексного соединения иона металла с каждым из лигандов являются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного (т.е. с наименьшей константой нестойкости) комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для однотипных соедине-

ний.

1. Конкуренция за лиганд: допустим, в растворе в равных концентрациях окажутся ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} и CN-ионы. В этом случае преимущественно образуется тетрацианоникколат-ион, а не тетрацианоцинкат-ион, так как $K_{\text{нест}}([Zn(CN)_4]^{2-}) > K_{\text{нест}}([Ni(CN)_4]^{2-})$. В этом случае объектом конкуренции является цианид-ион, а конкурирующими частицами - ионы цинка и никеля.

2. Конкуренция за ион-комплексообразователь: Если смешать вещества таким образом, что в растворе в равных концентрациях окажутся ионы Zn^{2+} , NH_3 , CN-ионы, то преимущественно образуется тетрацианоцинкат-ион, а не тетраамминцинкат-ион, так как $K_{\text{нест}}([Zn(CN)_4]^{2-}) < K_{\text{нест}}([Zn(NH_3)_4]^{2+})$. В этом случае объектом конкуренции является ион цинка, а конкурирующими частицами - цианид-ионы и молекулы аммиака, конкуренцию выигрывают цианид-ионы.

Нарушения металлолигандного гомеостаза вызывают нарушения процесса обмена веществ, ингибируют активность ферментов, разрушают важные метаболиты, такие, как АТФ, клеточные мембраны, нарушают градиент концентрации ионов в клетках. Поэтому создаются искусственные системы защиты. Должное место в этом методе занимает хелатотерапия (комплексотерапия).

Хелатотерапия - это выведение токсичных частиц из организма, основанное на хелатировании их комплексонатами s-элементов. Препараты, применяемые для выведения инкорпорированных в организме токсичных частиц, называют детоксикантами (Lg). Хелатирование токсичных частиц комплексонатами металлов (Lg) преобразует токсичные ионы металлов (Mt) в нетоксичные (MtLg) связанные формы, подходящие для изоляции и проникновения через мембраны, транспорта и выведения из организма. Они сохраняют в организме хелатообразующий эффект как по лиганду (комплексону), так и по иону металла. Это обеспечивает металлолигандный гомеостаз организма. Поэтому применение комплексонатов в медици-

не, животноводстве, растениеводстве обеспечивает детоксикацию организма.

Основные термодинамические принципы хелатотерапии можно сформулировать в двух положениях.

I. Детоксикант (Lg) должен эффективно связывать ионы-токсиканты (Mt, Lt), вновь образующиеся соединения (MtLg) должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме.

II. Детоксикант не должен разрушать жизненно необходимые комплексные соединения; соединения, которые могут образовываться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов, должны быть менее прочными, чем существующие в организме.

Вещества, устраняющие последствия воздействия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды посредством химических реакций, называют антидотами.

В настоящее время применяют унитиол:



Этот препарат эффективно выводит из организма мышьяк, ртуть, хром и висмут.

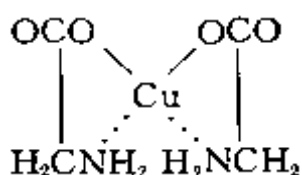
Фосфоросодержащие комплексоны являются мощными ингибиторами кристаллообразования фосфатов и оксалатов кальция. В качестве антикальцифицирующего препарата при лечении мочекаменной болезни предложен ксидифон - калиево-натриевая соль оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФ). Дифосфонаты, кроме того, в минимальных дозах увеличивают включение кальция в костную ткань, предупреждают патологический выход его из костей. ОЭДФ и другие дифосфонаты предотвращают различные виды остеопороза, включая почечную остео дистрофию, периодонтальную деструкцию, также деструкцию пересаженной кости у животных. Описан также антиатеросклеротический эффект ОЭДФ.

В США предложен ряд дифосфонатов, в частности ОЭДФ, в качестве фармацевтических препаратов для лечения человека и животных, страдающих метастазированным раком костей. Регулируя проницаемость мембран, дифосфонаты способствуют транспортировке противоопухолевых лекарств в клетку, а значит, и эффективному лечению различных онкологических заболеваний.

Одной из актуальных проблем современной медицины является задача экспрессной диагностики различных заболеваний. В этом аспекте несомненный интерес представляет новый класс препаратов, содержащих катионы, способные выполнять функции зонда - радиоактивных магниторелаксационных и флюоресцентных меток. В качестве основных компонентов радиофармацевтических препаратов используются радиоизотопы некоторых металлов. Хелатирование катионов этих изотопов комплексоными позволяет повысить их токсикологическую приемлемость для организма, облегчить их транспортировку и обеспечить в известных пределах избирательность концентрации в тех или иных органах.

5.9. Классы комплексных соединений: внутрикомплексные, макроциклические, многоядерные, сэндвичевые

Внутрикомплексные соединения - клешневидные соединения, хелатные соединения, один из классов комплексных соединений. Например, гликоколят меди:



Адденд (радикал гликокола строения $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) присоединяется к центральному атому (Cu) одновременно двумя функциональными группа-

ми. Связь Cu-O ионная, связь Cu-N ковалентная. Центральный атом (Cu) оказывается как бы втянутым внутрь адденда; отсюда и название соединений такого типа. Внутрикмплексные соединения характеризуются малой растворимостью в воде, аномальными окрасками, сильно различающимися для различных ионов металлов, что обеспечило им широкое применение в аналитической химии в качестве высокочувствительных и селективных реактивов. Хорошо известен специальный объёмный метод аналитической химии - комплексонометрия, - основанный на образовании внутрикмплексных соединений различных металлов с многоосновными аминокислотами, в частности с трилоном Б (динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты). Важнейшие природные пигменты – хлорофилл и гемоглобин, являются внутрикмплексными соединениями.

Комплексы с макроциклическими соединениями

Среди природных комплексных соединений особое место занимают макрокомплексы на основе циклических полипептидов, содержащих внутренние полости определенных размеров, в которых находится несколько кислородсодержащих групп, способных связывать катионы тех металлов, в том числе натрия и калия, размеры которых соответствуют размерам полости. Такие вещества, находясь в биологических материалах, обеспечивают транспорт ионов через мембраны и поэтому называются ионофорами. Например, **валиномицин** транспортирует ион калия через мембрану (рис. 5.3).

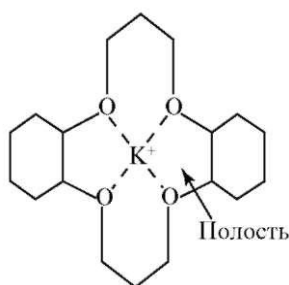


Рис. 5.3. Комплекс валиномицина с ионом K^+

С помощью другого полипептида - **грамицидина А** осуществляется

транспорт катионов натрия по эстафетному механизму. Этот полипептид свернут в «трубочку», внутренняя поверхность которой выстлана кислородсодержащими группами. В результате получается достаточно большой длины гидрофильный канал с определенным сечением, соответствующим размеру иона натрия. Ион натрия, входя в гидрофильный канал с одной стороны, передается от одной к другой кислородным группировкам, подобно эстафете по ионопроводящему каналу.

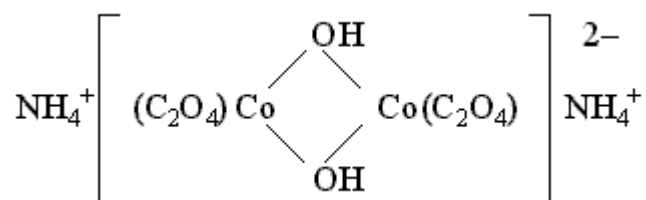
Итак, циклическая молекула полипептида имеет внутримолекулярную полость, в которую может войти субстрат определенного размера, геометрии по принципу ключа и замка. Полость таких внутренних рецепторов окаймлена активными центрами (эндорецепторами). В зависимости от природы иона металла может происходить нековалентное взаимодействие (электростатическое, образование водородных связей, ван-дер-ваальсовы силы) со щелочными металлами и ковалентное со щелочноземельными металлами. В результате этого образуются супрамолекулы - сложные ассоциаты, состоящие из двух частиц или более, удерживаемых вместе межмолекулярными силами.

Многоядерные комплексы

Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователя, то этот комплекс называется многоядерным. Среди многоядерных комплексов выделяют мостиковые, кластерные и многоядерные комплексы смешанного типа.

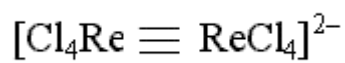
Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью мостиковых лигандов, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие.

Так, в комплексном соединении $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ мостиковыми служат бидентатные гидроксидные лиганды:



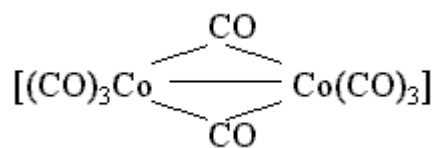
В роли мостикового лиганда может выступать полидентатный лиганд, имеющий несколько донорных атомов (например, NCS^- с атомами N и S, способными участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму), либо лиганд с несколькими электронными парами при одном и том же атоме (например, Cl^- или OH^-).

В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к кластерному типу. Так, кластером является комплексный анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$



в котором реализуется четверная связь $\text{Re}-\text{Re}$: одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь. Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных d-элементов.

Многоядерные комплексы смешанного типа содержат как связь комплексообразователь–комплексообразователь, так и мостиковые лиганды. Примером комплекса смешанного типа может служить карбонильный комплекс кобальта состава $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, имеющий следующее строение:



Здесь имеется одинарная связь $\text{Co}-\text{Co}$ и два бидентатных карбонильных лиганда CO , осуществляющих мостиковое соединение атомов-комплексообразователей.

«Сандвичевые» («сэндвичевые») комплексные соединения – обширный класс, родоначальником которых является ферроцен. Ферроцен представляет собой желто-оранжевые кристаллы металлоорганического

соединения, в котором атом железа располагается между двумя высоко-симметричными пятичленными кольцами, образованными атомами углерода.

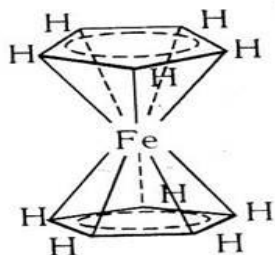


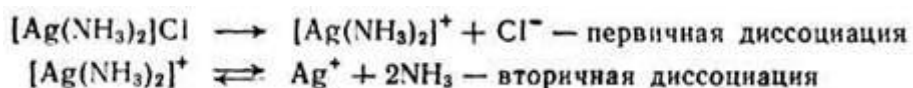
Рис. 5.4. Структура ферроцена

5.10. Устойчивость комплексных соединений в растворах.

Константа нестойкости комплекса

Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения сильно различаются по устойчивости; частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе. Эта диссоциация называется первичной, она протекает почти нацело, по типу диссоциации сильных электролитов. Поэтому с помощью качественных химических реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы.

Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются лишь в небольшой степени. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название вторичной диссоциации (протекает по типу слабых электролитов). Например, диссоциацию комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ имеет вид:



Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами

Диссоциация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, согласно приведенному выше

уравнению, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действия масс и может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой **константой нестойкости комплексного иона**:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

С учетом активности ионов уравнение констант нестойкости принимает следующий вид:

$$\frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = K_a [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

Полученная константа K_a называется **термодинамической константой нестойкости**.

Константы нестойкости для различных комплексных ионов весьма различны и могут служить мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости. Так, среди однотипных соединений, обладающих различными значениями констант нестойкости

$$\begin{array}{cccc} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- & [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ & [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} & [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \\ 1,3 \cdot 10^{-3} & 6,8 \cdot 10^{-8} & 1 \cdot 10^{-13} & 1,1 \cdot 10^{-21} \end{array}$$

наиболее устойчив комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а наименее устойчив — $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

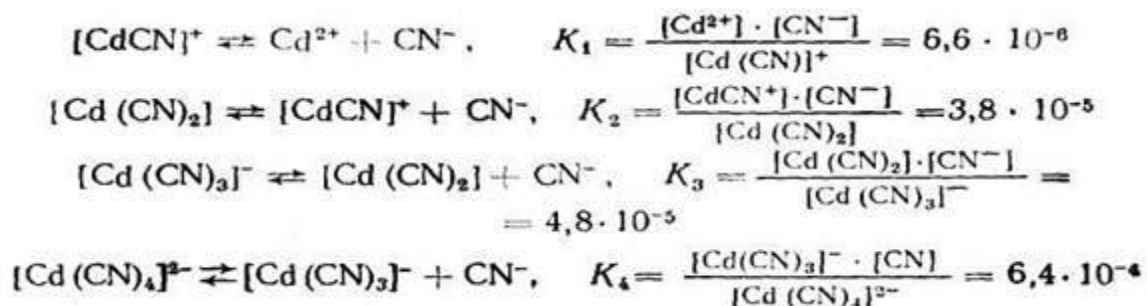
Величина, обратная константе нестойкости, называется **общей или суммарной константой устойчивости**. Следовательно,

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Последняя также характеризует устойчивость комплексных ионов.

Если ионизация комплексных ионов происходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются промежуточными или ступенчатыми константами нестойкости. Например, для комплексов кадмия с цианид-ионами известны следующие промежуточные константы нестойкости, которые нумеруются в порядке возрастания числа

лигандов, связанных с центральным атомом комплекса, ионизирующего на одну ступень:



Однако практически пользуются общей суммарной константой нестойкости, равной произведению промежуточных констант нестойкости:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Для комплексов кадмия с цианид-ионами:

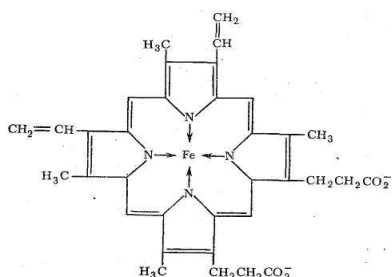
$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

5.11. Представления о строении металлоферментов и других биокомплексных соединений

Металлоферменты – это ферменты класса протеидов, для каталитического действия которых необходимы ионы металлов. Например, фермент каталаза, разрушающий перекись водорода ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), выполняет важную функцию в работе ферментативной антиоксидантной системы первой линии защиты, обезвреживая активные формы кислорода, является железосодержащим ферментом.

Транспорт O_2 в организме животных и человека осуществляется железосодержащими комплексами - гемоглобином и миоглобином. Это представители сложных белков, содержащие помимо белковой части, состоящей из аминокислотных остатков, небелковую часть – гем: порфириновый комплекс железа. Гем – это тетрапиррол (4 пиррольных кольца соединены метеновыми мостиками с образованием структуры - гема). В центре гема содержится Fe^{2+} , которое образует 4 координационные связи с атомами

азота пиррольных колец, 5 связь – с аминокислотой гистидин, расположенной в 8 положении спирали F белковой части гемоглобина или миоглобина (сокращенно, гис F₈) – это связь белковой и небелковой части молекулы, и 6 координационная связь образуется при присоединении молекулы кислорода к дезоксимио(гемо)глобину с образованием оксимио(гемо)глобина.



Созданию оптимального угла взаимодействия железа с кислородом, равного 120°, служит наличие в белковой части молекул мио- или гемоглобина гистидина E₇. В противном случае с атомом железа связывался бы СО (угол взаимодействия = 180°), который имеет более выраженное сродство к железу, чем кислород.

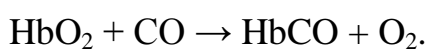
Таким образом, в координационную сферу иона железа входит пять атомов азота (четыре атома азота порфирина, один атом азота белкового гистидина). Шестое координационное место занимает O₂.

Гемоглобин состоит из 4 субъединиц (имеет четвертичный уровень организации белковой части) и включает четыре гем-группы. Миоглобин сходен с гемоглобином по строению, но содержит только одну субъединицу (третичный уровень организации белковой части молекулы) и одну гем-группу. Гемоглобин является транспортером кислорода по крови, а миоглобин – запасает кислород в красных мышцах.

Теряя кислород, железо в гемоглобине (форма дезоксигемоглобина, КЧ железа = 5) переходит в высокоспиновое состояние. Ослабление связи с атомами азота порфирина приводит к выходу атома железа из плоскости кольца порфирина (на 0,7-0,8Å). Напротив, вследствие присоединения ки-

кислорода к гемоглобину образуется низкоспиновый октаэдрический комплекс, железо в котором находится в плоскости порфиринового кольца (КЧ железа = 6). Хотя связывание молекулярного кислорода гемоглобином и миоглобином сопровождается ослаблением связи O=O в молекулярном кислороде из-за размещения π -дативных электронов железа на разрыхляющих орбиталях O₂, этот процесс сам по себе не сопряжен с необратимым переносом электрона, поэтому его обычно не причисляют к ферментативным окислительно-восстановительным реакциям. Однако, разрыхление связи O=O не может не активировать окислительные реакции.

Связь кислорода с железом в макроциклическом комплексе молекулы гемоглобина не очень прочная и поэтому кислород в организме легко реагирует с восстановителями. Связывание гемоглобина молекулами угарного газа (CO) является аналогичным примером разрушения одного биоконплекса - оксигемоглобина за счет формирования в 300 раз более прочного другого биоконплекса – карбоксигемоглобина:



Недостаток железа в организме приводит к железодефицитной анемии.

Из других значимых в биологическом отношении комплексных соединений следует выделить витамин B₁₂, участвующий в кроветворении, синтезе ДНК и РНК, синтезе миелина и т.д.

К числу ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, относятся гемсодержащие ферменты - **цитохромы**. Атомы железа в цитохромах, так же как в гемоглобине и миоглобине, координируют пять атомов азота (порфирина и гистидина), шестое координационное место занимает атом серы аминокислоты - метионина. Известно 50 видов ферментов этого типа, несколько различающихся по составу органической его части. Железо в цитохромах играет роль переносчика электронов - оно принимает электроны от восстановителя и передает их окислителю. Окислителем может быть и кислород, но он не участвует в координации железа, входящего в состав цитохромов, поскольку железо в

цитохроме имеет полностью насыщенную координационную сферу. Так, цитохромы содержатся в дыхательной цепи митохондрий, являясь переносчиками электронов; участвуют в обезвреживании токсических веществ в печени, превращая гидрофобные токсины в гидрофильные, способные поступать в желчь и затем с калом покидать организм.

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

6.1. Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение.

Сорбция. Абсорбция. Адсорбция

Частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы, расположенные на поверхности, взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода (рис. 6.1).

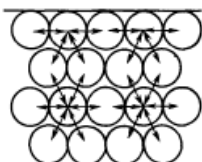


Рис. 6.1. Поверхностный слой вещества в конденсированном состоянии

Следствием этого явления является то, что средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы g_v . Важной характеристикой поверхностной фазы является поверхностная энергия G_s – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности N :

$$G_s = N(g_s - g_v)$$

Под **поверхностной энергией** понимается энергия Гиббса (G_s) - обра-

зования поверхности. Она равна произведению удельной поверхностной энергии σ на площадь поверхности раздела фаз S :

$$G_s = \sigma \times S$$

Удельная поверхностная энергия ($\text{Дж}/\text{м}^2$) равна работе, необходимой для образования единицы площади свободной поверхности. Удельная поверхностная энергия определяется природой того или иного вещества. Чем выше энергия взаимодействия между частицами вещества, тем выше удельная поверхностная энергия. С увеличением температуры удельная поверхностная энергия уменьшается. Вблизи критической температуры поверхностное натяжение равно нулю.

Термин поверхностная энергия применяется к границе раздела газ - твердое тело. Для границы раздела конденсированных фаз (жидкость – жидкость, жидкость – твердое вещество) применяют термин межфазная энергия. Для границы раздела фаз жидкость – газ (пар) обычно используют термин удельная поверхностная энергия, называемая поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение σ – важнейшая термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности. В случае жидкой поверхности раздела поверхностное натяжение правомерно также рассматривать как работу, необходимую для увеличения единицы длины контура свободной поверхности:

$$G_s = \sigma \times \Delta L$$

где ΔL – увеличение длины контура свободной поверхности, м;

σ – поверхностное натяжение, н/м.

Благодаря поверхностному натяжению жидкость при отсутствии внешних силовых воздействий принимает форму шара, отвечающую минимальной величине поверхности и, следовательно, наименьшему значению свободной поверхностной энергии. Одним из путей понижения свободной поверхностной энергии является сорбция.

Сорбция (от лат. sorbeo – поглощаю) – поглощение твёрдым телом или жидкостью вещества из окружающей среды. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое им вещество – сорбатом (или сорбтивом). Различают поглощение вещества всей массой жидкого сорбента – это **абсорбция**; поверхностным слоем твёрдого или жидкого сорбента – это **адсорбция**.

Абсорбция – поглощение веществ из газовой смеси жидкостями. В технике абсорбция обычно используется для извлечения из газовой смеси какого-либо компонента. Абсорбция улучшается с повышением давления и понижением температуры.

Адсорбция – процесс концентрирования вещества из объема фаз на границе их раздела.

Адсорбент – вещество, способное адсорбировать другое вещество. Адсорбтив – вещество, которое может адсорбироваться. Адсорбат – адсорбированное вещество.

Процесс адсорбции является избирательным и обратимым. Адсорбция из растворов на твердом теле (имеющая поверхность раздела) бывает двух видов:

1. Молекулярная – адсорбция из растворов молекул слабых электролитов.
2. Ионная – это адсорбция из растворов ионов.

Десорбция – удаление адсорбированного вещества с поверхности адсорбента. Десорбция обратна адсорбции и происходит при уменьшении концентрации адсорбируемого вещества в среде, окружающей адсорбент.

6.2. Адсорбция. Уравнение Ленгмюра

Адсорбция происходит на границе раздела следующих фаз:

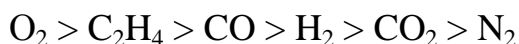
- твёрдое тело – газ;
- твёрдое тело – раствор;

- раствор – газ.

Адсорбция на границе раздела твердое тело – газ.

Адсорбцию газов углем открыли К. Шееле в 1773 г. и Ф. Фонтана в 1777 г. В 1915 г. Н.Д. Зелинский разработал способ получения активированного угля, который был использован в противогазах. Адсорбция газов поверхностью твердого тела растет с увеличением парциального давления газа и с уменьшением температуры. Адсорбция, отнесенная к единице массы, возрастает с увеличением площади поверхности адсорбента.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата. Наиболее распространенные адсорбенты - активированные угли: хорошо адсорбируют малополярные газы (O_2 , SO_2 , NH_3 , углеводороды), но не адсорбируют высокополярные пары (H_2O) и газы с низкой температурой конденсации (H_2 , N_2 , CO). Гидрофильный адсорбент силикагель (пористое тело на основе кремневой кислоты) хорошо сорбирует пары воды и другие полярные газы. Другие адсорбенты – цеолиты, алюмосиликатные пористые вещества – обладают избирательной адсорбционной способностью (молекулярные сита). По адсорбируемости на металлах газы можно расположить в ряд:



Наибольшей адсорбционной способностью обладают d-элементы IV–VIII групп, а наименьшей способностью – тяжелые p-металлы и d-металлы с заполненными d-подуровнями.

Адсорбция на границе раздела твердое тело – жидкость.

При адсорбции на границе раздела твердое тело – жидкость величина избытка адсорбируемого вещества становится функцией молярной концентрации раствора (рис. 6.2).

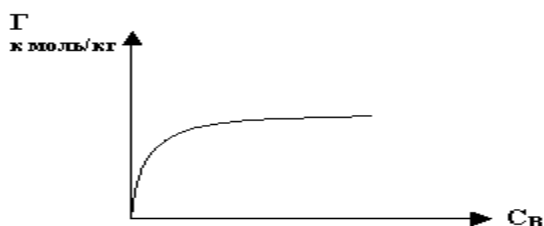


Рис. 6.2. Изотерма адсорбции из растворов

Адсорбция из растворов имеет существенные отличия от газовой адсорбции. Это вызвано следующими причинами:

- на адсорбенте может адсорбироваться не только растворенное вещество, но и сам растворитель. Чем лучше протекает адсорбция растворителя, тем труднее будет адсорбироваться растворенное вещество;
- растворитель может растворять адсорбент. Чем лучше растворитель растворяет адсорбент, тем труднее протекает на нём адсорбция;
- скорость адсорбции из раствора зависит от скорости диффузии. В результате обеднения извлекаемым веществом слоев воды, прилежащих к адсорбенту, дальнейшая адсорбция определяется скоростью диффузии поглощаемого вещества к адсорбенту. Как известно, диффузия в жидкостях достаточно медленный процесс, поэтому для ускорения адсорбции прибегают к перемешиванию раствора.

Правило выравнивания полярностей (М.А. Ребиндер): на полярных адсорбентах лучше всего адсорбируются полярные адсорбаты из неполярных растворителей, а на неполярных – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

Поглощение растворенного вещества из раствора зависит от его строения.

Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз - адсорбция ПАВ.

Адсорбция на границе раствор – пар.

В жидких растворах поверхностное натяжение σ является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис. 6.3 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (изотермы поверхностного натяжения).

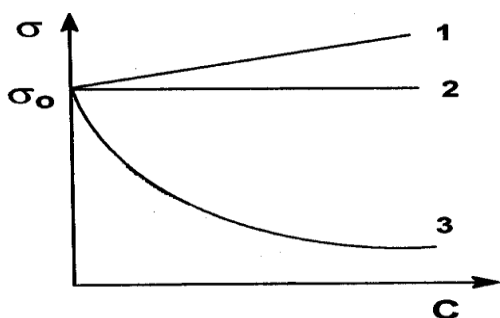


Рис. 6.3. Изотермы адсорбции поверхностного натяжения поверхностно-инактивных веществ (кривая 1, 2) и поверхностно-активных веществ (3)

Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое. На границе раздела фаз молекулы ПАВ ориентированы полярной головой в сторону полярной фазы, неполярным хвостом в сторону неполярной фазы.



При достижении максимального значения адсорбции молекулы ПАВ строго ориентированы и образуют плотный мономолекулярный слой (частотол Лэнгмюра). Это позволяет объяснить существование предельного значения адсорбции Γ_{\max} . Зная площадь поверхности и максимальную адсорбцию Γ_{\max} (число молей ПАВ на 1 м^2), можно рассчитать размер молекулы.

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A} - \text{площадь поперечного сечения молекулы ПАВ}$$

Факторы, влияющие на адсорбцию веществ - природа адсорбента, адсорбата и растворителя; на неполярном адсорбенте лучше адсорбируется неполярное вещество из полярного растворителя, а на полярном - полярное вещество из неполярного растворителя; чем лучше растворяется в данном растворителе адсорбат, тем хуже он из него адсорбируется; если растворимость вещества увеличивается с повышением температуры, то величина молекулярной адсорбции уменьшается. Если растворимость вещества уменьшается с повышением температуры, то величина адсорбции увеличивается с повышением температуры; адсорбция прямо пропорциональна удельной поверхности адсорбента; адсорбция зависит от концентрации адсорбата в растворе и описывается уравнением Фрейндлиха и Лэнгмюра.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_{\phi} c^n,$$

где K - константа, численно равная адсорбции при равновесной концентрации, равной единице; n - константа, определяющая кривизну изотермы адсорбции, ее значение колеблется в пределах от 0,1 до 0,6.

Уравнение Фрейндлиха применимо при средних значениях равновесных концентраций. Для нахождения констант его логарифмированием приводят к уравнению прямой: $\lg K_{\phi} + n \lg c$;

Уравнение Лэнгмюра:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot c}{\alpha + c},$$

где Γ - адсорбция, моль/г; Γ_{∞} - предельная адсорбция: количество адсорбата, покрывающего поверхность адсорбента плотным монослоем. Характеризует адсорбционную способность адсорбента; α - константа адсорбционного равновесия, отражает способность адсорбата адсорбироваться, равна отношению констант скоростей десорбции и адсорбции; c - концентрация вещества в растворе, моль/л.

Адсорбцию характеризуют количеством молей или массой вещества, накапливающегося на границе раздела фаз в расчете на единицу массы адсорбента (моль/г) или на единицу площади поверхности раздела фаз (моль/см² или г/см²).

Ионообменная адсорбция - это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора. Такой обменный ионный процесс аналогичен обменным химическим реакциям, но только протекает на поверхности твердой фазы.

Ионообменная адсорбция имеет следующие особенности:

- специфична, т.е. к обмену способны только определенные ионы;
- не всегда обратима;

- протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция;
- может приводить к изменению рН среды.

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются ионитами. В зависимости от того, какой вид ионов участвует в обмене, иониты подразделяются на катиониты и аниониты. Катиониты способны обменивать катионы, в т.ч. ион H^+ , аниониты – анионы, в т.ч. ион OH^- . Существуют также амфолиты, которые в зависимости от условий способны проявлять как катионообменные, так и анионообменные свойства.

Иониты имеют структуру в виде каркаса, «сшитого», обычно, ковалентными связями. Каркас имеет положительный или отрицательный заряд, скомпенсированный противоположным зарядом подвижных ионов (противоионов), которые могут легко заменяться на другие ионы с зарядом того же знака. Каркас выступает в роли полииона и обуславливает нерастворимость ионита в растворителях.

Различают природные и синтетические иониты. Природные: алюмосиликатные материалы – гидрослюда, цеолиты и т.д. Синтетические: ионообменные смолы, сульфитированные угли, ионообменные целлюлозы.

Ионный обмен широко применяется в различных отраслях промышленности. Иониты применяют для очистки сточных вод, умягчения и обессоливания воды, при производстве сахара, молока (для изменения его солевого состава), вина (для предотвращения помутнения и понижения кислотности).

Адсорбцию подразделяют:

а) на физическую – это адсорбция, вызванная вандерваальсовыми силами взаимодействия (невысокий тепловой эффект). При физической адсорбции между адсорбентом и адсорбатом происходит только межмолекулярное взаимодействие, т.е. сцепление достаточно непрочное, и со временем начинается обратный процесс – десорбции;

б) хемосорбцию – это адсорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием адсорбента с поглощаемым веществом (возникают хими-

ческие связи, значительный тепловой эффект).

При химической адсорбции (хемосорбции) между адсорбентом и адсорбатом возникает химическое взаимодействие, в результате чего между ними образуется третье вещество (рис. 6.4):

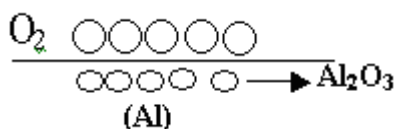
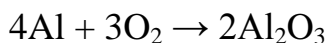


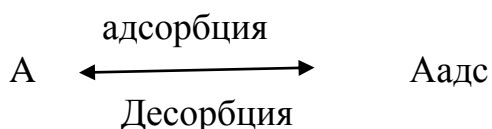
Рис. 6.4. Хемосорбция

Химическая сорбция намного прочнее физической. Ещё одно отличие между физической и химической сорбцией заключается в том, что при повышении температуры физическая адсорбция уменьшается, а химическая увеличивается.

В чистом виде физическая и химическая адсорбция встречаются редко, чаще всего адсорбция включает элементы их обеих.

Адсорбция протекает самопроизвольно – энергия Гиббса при адсорбции имеет отрицательное значение: $\Delta G_{\text{адс}} < 0$. Тепловой эффект имеет отрицательное значение $\Delta H_{\text{адс}} < 0$. В то же время в процессе адсорбции происходит упорядочение адсорбированных частиц: $\Delta S_{\text{адс}} < 0$.

При физической адсорбции с увеличением температуры энергия Гиббса системы возрастает и при некоторой T_p наступает равновесие:



При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону десорбции. Таким образом, вещество можно адсорбировать при невысокой температуре и десорбировать при более высокой температуре.

6.3. Поверхностно-активные (ПАВ) и

поверхностно-неактивные вещества. Правило Траубе

Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют **поверхностно-активными (ПАВ)**. Вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение, называют поверхностно-инактивными.

Рассмотрим поверхностно-активные, или дифильные (двояколюбящие), вещества. Поверхностно-активные вещества состоят из двух частей (рис. 6.5): полярной; неполярной.

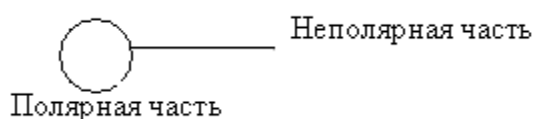


Рис. 6.5. Структура поверхностно-активных веществ

ПАВ являются следующие классы веществ:

- спирты R-OH;
- альдегиды R-COH;
- карбоновые кислоты R-COON.

Углеводородные радикалы (CH_3- ; C_2H_5- ; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$ и т.д) представляют собой неполярную часть поверхностно-активного вещества, которая может быть как угодно длинной.

Функциональные группы – COH, COON представляют полярную часть поверхностно-активного вещества (ПАВ). Примеры ПАВ: олеиновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), натриевая соль стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, мыло).

Молекулы ПАВ менее полярны, чем молекулы воды. Благодаря этому взаимодействие молекул воды между собой сильнее, чем молекул воды с молекулами ПАВ. В результате молекулы ПАВ будут вытесняться из раствора в поверхностный слой. Повышение концентрации третьего вещества в поверхностном слое, в частности, молекул ПАВ, приводит к понижению

поверхностного натяжения (рис. 6.6).

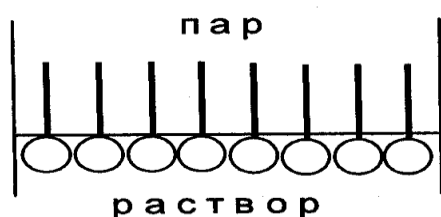


Рис. 6.6. Предельная ориентация молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, **Траубе и Дюкло** установили для гомологических рядов поверхностно-активных веществ следующее эмпирическое правило:

В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу CH_2 увеличивает поверхностную активность в 3–3,5 раза.

Изменение поверхностного натяжения под действием ПАВ влияет на смачиваемость твердых тел жидкостью. Например, для очистки тканей (стирка, чистка) или металлов от жировых загрязнений применяют ПАВ. ПАВ позволяет разделить пустую породу и руду при флотации руд.

Ионные ПАВ применяются в хирургии в качестве антисептиков. Механизм молекулярной адсорбции лежит в основе гемосорбции – очищении крови от токсических веществ с помощью различных адсорбентов.

6.4. Дисперсные системы и их классификация

Дисперсные системы, рассматриваемые в коллоидной химии, гетерогенны, поэтому состоят как минимум из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется **дисперсионной средой**. Другая фаза раздроблена и распределена в первой; её называют **дисперсной фазой**.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на определении **агрегатного состояния** дисперсной фазы и дисперсионной среды. Сочетания трёх агрегатных состояний (твёрдое, жидкое и газообразное) позволяют выделить девять типов дисперсных систем (табл.6.1). Для крат-

кости их условно обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды, например обозначение Т/Ж показывает, что система состоит из твёрдой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды (твёрдое в жидкости).

Табл. 6.1.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Название системы и примеры
Твёрдая	Твёрдая	Т/Т	Твёрдые гетерогенные системы: минералы, сплавы, бетон, композиционные материалы
	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбентах; влажные почвы, грунты
	Газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы
Жидкая	Твёрдая	Т/Ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, взвеси, пасты, илы
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко
	Газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены
Газообразная	Твёрдая	Т/Г	Аэрозоли: пыли, дымы. Порошки
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, в том числе промышленные облака
	Газообразная	Г/Г	Коллоидная система не образуется

Одно из девяти сочетаний Г/Г не может соответствовать коллоидной системе, так как газы в обычных условиях при любых концентрациях дают истинные растворы (при очень высоких давлениях некоторые газовые системы образуют гетерогенные системы). Однако газовые смеси могут про-

являть отдельные свойства гетерогенно-дисперсных систем благодаря непрерывным флуктуациям плотности и концентрации, вызывающим неоднородности в системе. Рассматривая жидкие растворы с молекулярной степенью дисперсности, к гетерогенно-дисперсным системам можно отнести растворы полимеров. Размеры макромолекул могут превышать размеры обычных коллоидных частиц. Эти системы обладают многими свойствами, характерными для типичных гетерогенно-дисперсных систем. Они как бы связывают в единое целое все дисперсные системы и указывают на непрерывность перехода от истинных молекулярных растворов к гетерогенным дисперсным системам.

Все дисперсные системы также можно разделить на два класса по **кинетическим свойствам дисперсной фазы**: свободнодисперсные системы, в которых дисперсная фаза подвижна, и связнодисперсные системы – системы с твердообразной дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы не могут свободно перемещаться.

И еще эти системы классифицируют **по степени дисперсности**. Свободнодисперсные системы подразделяют на ультрамикроретерогенные, размер частиц которых лежит в пределах от 10^{-9} до 10^{-7} м (от 1 до 100 нм), микроретерогенные с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-5} м (от 0,1 до 10 мкм) и грубодисперсные с частицами, размеры которых превышают 10^{-5} м.

Ультрамикроретерогенные системы часто называют истинно коллоидными или просто коллоидными, так как раньше только такие системы считались объектом коллоидной химии. С ростом числа молекул в частице она постепенно приобретает все свойства фазы. В современной литературе малоконцентрированные свободнодисперсные ультрамикроретерогенные системы чаще называют золями (нем. Sole от лат. solutio – раствор). Среди них различают аэрозоли – золи с газообразной дисперсионной средой; лиозоли – золи с жидкой дисперсионной средой (греч. lios – жидкость). В зависимости от природы среды лиозоли называют гидрозолями (вода), органолиолями (органическая среда) или, более конкретно, алколиолями (спирты)

и т.д.

Связнодисперсные (структурированные) системы с жидкой дисперсионной средой называют гелями.

К **микрорегетерогенным системам** относят суспензии (Т/Ж), эмульсии (Ж/Ж), пены (Г/Ж), порошки (Т/Г). Эти системы имеют большое значение в промышленности.

Из **грубодисперсных систем** наиболее распространены системы Т/Г (песок, щебень и др.).

По **характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды** системы делят на лиофобные коллоиды и лиофильные коллоиды.

К лиофобным коллоидам относятся системы:

- со слабым взаимодействием (или его отсутствием) частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой;
- с низкой смачиваемостью частиц вещества дисперсионной средой;
- несамостоятельностью диспергирования;
- устойчивостью лишь в присутствии стабилизатора;
- с особой структурой частиц, составляющих дисперсную фазу - мицеллами.

К лиофильным коллоидам относятся системы:

- образующиеся самостоятельно;
- термодинамически устойчивые;
- характеризующиеся сильным межфазным взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.

6.5. Получение лиофобных коллоидных растворов.

Образование и строение мицелл

Так как по размерам частиц коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами,

поэтому их получают либо дроблением крупных частиц (диспергированием), либо ассоциацией (объединением) молекул или ионов в агрегаты (конденсацией). При получении коллоидных систем необходимо соблюдать условия:

- -вещество дисперсной фазы должно быть нерастворимо в дисперсионной среде;
- малая концентрация частиц дисперсной фазы;
- наличие стабилизатора.

К диспергационным методам относят:

- механическое диспергирование (растирание, дробление) при котором используются:

- шаровые мельницы (для измельчения тонкодисперсных порошков) и коллоидные мельницы позволяющие получать наибольшую степень дисперсности твердого вещества (коллоидную степень дисперсности);

- ультразвуковое диспергирование, основанное на прохождении ультразвуковой волны (частота $10^5 - 10^6$ Гц) через грубодисперсную систему и приводящие к кавитации.

Кавитация (cavitas – лат. - пустота) – образование в жидкости пузырьков с последующим их захлопыванием, приводящее к разрушению (измельчению) грубодисперсной системы.

Ультразвуковым диспергированием получают коллоидные растворы смол, красителей, серы, крахмала, лекарственных веществ и др. Преимущество метода в возможности получения стерильных лекарственных форм.

- самопроизвольное диспергирование происходит при достаточно сильном взаимодействии между веществом дисперсной фазы и средой, что приводит к образованию лиофильных коллоидных систем (золи парафина в углеводородах, водные растворы углеводородов с большим содержанием ПАВ (до 40%).

К конденсационным методам относят:

- физическую конденсацию:

а) конденсация из пара (образование облаков, тумана)

б) метод замены растворителя, в котором образование новой фазы происходит в результате замены «хорошего» растворителя на «плохой», в котором вещество не растворимо. Необходимым условием этого метода является полная смешиваемость «плохого» и «хорошего» растворителя.

- химическую конденсацию, основанную на проведении в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или труднорастворимых веществ. При этом стабилизатором обычно служит электролит, взятый в избытке, или образующийся в результате побочной химической реакции.

К комбинированным методам, сочетающим в себе и диспергирование и конденсацию относят:

- электрические методы, применяемые для получения золей металлов (золота, серебра, платины и др.):

а) дуговой метод (метод Бредига), основан на испарении металла электрода в электрической дуге (постоянный ток силой 5-10 А) в водной среде в присутствии стабилизатора с последующей конденсацией паров в коллоидные частицы;

б) искровой метод (метод Сведберга) основан на использовании переменного тока высокой частоты путем погружения электродов в металлический порошок, лежащий в органической дисперсионной среде. Применяется для получения органозолей металлов.

- пептизация – распад агрегатов частиц в дисперсных системах с образованием коллоидных растворов. Используется в случае перевода свежеприготовленных рыхлых (аморфных) осадков в золь.

Различают несколько видов пептизации:

а) адсорбционная пептизация, (непосредственная) происходящая при физической адсорбции электролита, один из ионов которого способен дестраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы;

б) пептизация под действием ПАВ, способных адсорбироваться на час-

тицах, придавать им заряд или образовывать сольватную оболочку, ослабляющую связь между частицами;

в) пептизация при отмывании осадка происходит при удалении из него электролита, вызывающего коагуляцию (объединение частиц осадка);

г) химическая (диссолюционная, посредственная) пептизация происходит с образованием золя при взаимодействии реагента с осадком и с образованием электролита (стабилизатора, пептизатора) придающего устойчивость золю;

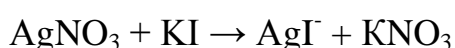
д) пептизация при воздействии ультразвуковой волны, происходящая с высокой скоростью диспергирования.

Строение мицеллы лиофобных зольей.

Элементарная коллоидная частица – мицелла – содержит нерастворимое в данной дисперсионной среде ядро, состоящее из диспергированного твердого вещества (агрегата) с адсорбированными ионами (потенциалопределяющими ионами – ПОИ). По правилу Панета – Фаянса «на поверхности твердого вещества адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку, т.е. ионы, имеющие общую атомную группировку с агрегатом». Эти ионы и придают поверхности ядра электрический заряд. После возникновения заряда ядро притягивает из раствора ионы с противоположным знаком (противоионы), образуется двойной электрический слой. Часть противоионов прочно притягивается к ядру, образуя адсорбционный слой противоионов. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется частицей или гранулой. Гранула характеризуется двойным электрическим слоем, который образуется из потенциалопределяющих ионов и противоионов. Противоионы, которые находятся вне гранулы, образуют диффузный слой противоионов.

Схема строения мицеллы (рис. 6.7).

Пример: золь иодида серебра, полученного по реакции взаимодействия AgNO_3 и KI при избытке KI .



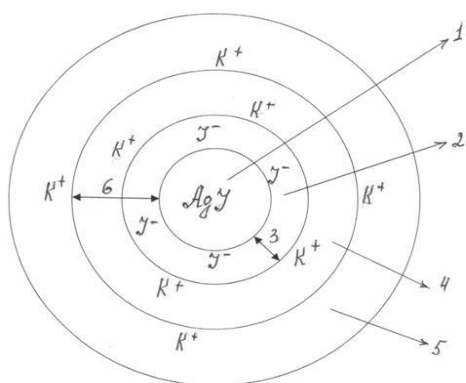


Рис. 6.7. Структура мицеллы:

1 – агрегат; 2 – потенциалопределяющие ионы; 3 – ядро; 4 – противоионы адсорбционного слоя; 5 – противоионы диффузного слоя; 6 – гранула

6.6. Свойства лиофобных коллоидных растворов: молекулярно-кинетические, оптические, диализ, электродиализ

Основные свойства лиофобных золей связаны с их ультрамикрорегетерогенностью, т.е. мельчайшими размерами частиц дисперсной фазы, и огромной суммарной поверхностью раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Молекулярно-кинетические свойства (МКС). К ним относятся свойства, связанные с тепловым движением частиц: броуновское движение, диффузия, осмос. Эти свойства зависят от размеров и массы частиц дисперсной фазы (броуновское движение и диффузия), а также от числа частиц в единице объема системы (осмотическое давление). Так как размеры коллоидных частиц значительно больше размеров отдельных ионов и молекул, то, при одинаковой массовой концентрации, число коллоидных частиц в единице объема коллоидного раствора будет гораздо меньше, чем число молекул или ионов в единице объема истинных растворов низкомолекулярных веществ. Этим объясняется тот факт, что МКС в коллоидных растворах выражены менее интенсивно, чем в истинных: скорость диффузии коллоидных частиц очень мала, осмотическое давление коллоидных растворов низкое. Так, осмотическое давление 1% истинного раствора сахара составляет 79,5 кПа, а 1% коллоидного раствора сульфида мышьяка

(3) As_2S_3 - всего $3,4 \times 10^{-3}$ кПа.

Оптические свойства. Специфическим свойством коллоидных растворов является их способность рассеивать свет. Это обусловлено гетерогенностью коллоидных систем и размерами коллоидных частиц.

Грубодисперсные системы, размеры частиц в которых ($r \gg 10^{-6}$ м) значительно превышают длины волн видимого света ($\lambda = (3,6-7,6) \times 10^{-7}$ м), отражают свет и поэтому выглядят мутными. В истинных растворах низкомолекулярных веществ молекулы и ионы имеют размеры 10^{-10} - 10^{-9} м, что значительно меньше длин волн видимого света, поэтому они пропускают свет и являются прозрачными.

Если размеры коллоидных частиц ($r = 10^{-7}$ - 10^{-6} м) соизмеримы с длинами волн видимого света, то такие коллоидные растворы рассеивают свет вследствие явления дифракции. Рассеяние света можно наблюдать при боковом освещении коллоидного раствора: в случае точечного источника света - в виде светящегося конуса (**эффект Тиндаля**), а при обычном боковом освещении - в виде голубоватой опалесценции раствора. Согласно закону Рэлея интенсивность рассеянного света I зависит от интенсивности I_0 и длины волны λ падающего света, объема частиц V и их концентрации c :

$$I = I_0 K \frac{cV}{\lambda^4}$$

где K - константа, зависящая от соотношения коэффициентов преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Из этого выражения следует, что чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. Этим объясняется голубоватая опалесценция при боковом освещении коллоидных растворов. Красный свет имеет наибольшую длину волны (620-760 нм) в видимой части спектра и рассеивается в меньшей степени. Поэтому запрещающие сигналы имеют красный цвет. Рассеянный солнечный свет, который образуется из-за аэрозольных частиц в атмосфере, имеет голубую окраску и создает голубой цвет неба. На способности зольей рассеивать свет основаны такие

методы анализа, как нефелометрия и ультрамикроскопия, которые используются для определения концентрации частиц и их размеров в гетерогенных биологических средах.

Диализ. Биологические жидкости, как правило, содержат одновременно вещества в коллоидном состоянии и в виде отдельных молекул и ионов. Очистка коллоидных растворов от истинно растворенных веществ основывается на том, что относительно крупные коллоидные частицы, в отличие от молекул и ионов, не проникают сквозь поры животных и растительных мембран. На практике в качестве мембраны используется пленка из коллодия или целлофана (производные целлюлозы), а также кишечная ткань.

Диализ - процесс очистки коллоидных растворов от ионов и молекул низкомолекулярных примесей в результате их диффузии в чистый растворитель сквозь полупроницаемую мембрану.

Простейший способ диализа заключается в том, что коллоидный раствор помещают во внутренний сосуд, дно или стенки которого представляют собой мембрану с избирательной проницаемостью, погруженный во внешний сосуд с чистым растворителем (обычно вода). В результате диффузии молекулы и ионы, способные проникать сквозь поры мембраны, переходят в наружный сосуд. В обычных условиях диализ протекает очень медленно. Для ускорения процесса необходимо увеличить градиент концентраций растворенных веществ по обе стороны мембраны. Это легко осуществить периодической или непрерывной сменой растворителя в наружном сосуде (рис. 6.8 а).

Для ускорения очистки коллоидных растворов от ионов растворенных электролитов используют также метод электродиализа. В этом случае во внешний сосуд помещают электроды и подают постоянный электрический ток (рис. 6.8 б).

Электродиализ - это диализ в условиях наложения постоянного электрического поля, под действием которого катионы и анионы приобретают на-

правленное движение к электродам. Электродиализ особенно эффективен при малых концентрациях удаляемого электролита, когда градиент концентраций невелик.

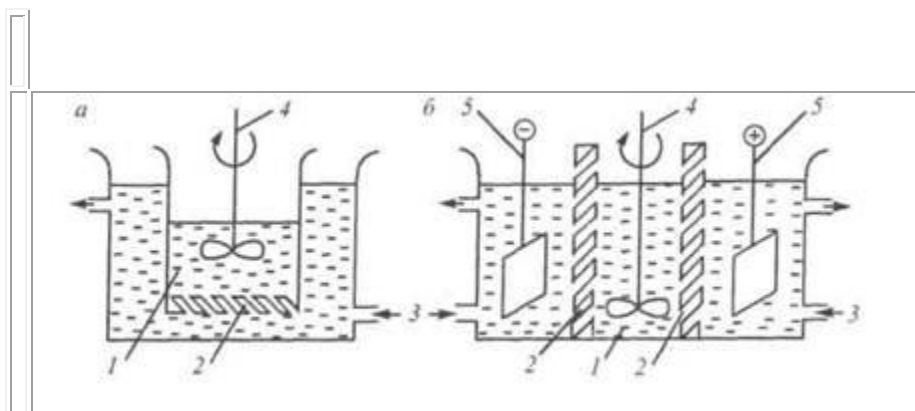


Рис. 6.8. Схемы диализатора (а) и электродиализатора (б):

1 - диализуемый коллоидный раствор; 2 - мембрана; 3 - подача растворителя; 4 - мешалка; 5 - электроды

В биологических жидкостях количественное определение низкомолекулярных веществ часто проводят методом **компенсационного диализа, или вивидиализа**. В этом случае биологическая жидкость в диализаторе омывается не чистым растворителем, а растворами с различными концентрациями определяемого вещества. Так, содержание сахара в сыворотке крови определяется путем диализа сыворотки по сравнению с изотоническим раствором, к которому добавляют различные количества сахара. Концентрация сахара во внешнем растворе не изменяется лишь в том случае, когда она равна концентрации сахара в анализируемой сыворотке. Таким образом было выявлено наличие глюкозы и мочевины в крови.

По принципу диализа работает аппарат «искусственная почка» (АИП), применяемый при острой почечной недостаточности, которая может наступить в результате отравления сулемой, сульфаниламидными препаратами, при уремии после переливания крови, при тяжелых ожогах и т.п. АИП подключается к системе кровообращения больного, и кровь протекает через систему, снабженную мембранами с избирательной проницаемостью, которые снаружи омываются физиологическим раствором. При этом

кровь в процессе диализа очищается от вредных примесей, после чего поступает обратно в организм.

6.7. Устойчивость коллоидных растворов: седиментационная, агрегативная. Факторы, влияющие на устойчивость лиозолей

Биологические жидкости живого организма, такие как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, моча, представляют собой коллоидные системы. О состоянии организма можно судить по многим показателям этих жидкостей, и прежде всего крови. Наличие патологических процессов сопровождается изменением количества форменных элементов крови (эритроцитов, лейкоцитов и др.), скорости оседания эритроцитов (СОЭ), свертываемости крови и др. Все эти свойства связаны с устойчивостью биологических жидкостей, поэтому изучение устойчивости коллоидных растворов и факторов, влияющих на нее, очень важно для медиков и биологов.

Устойчивость дисперсных систем характеризует способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения частиц дисперсной фазы во всем объеме дисперсионной среды.

В дисперсных системах различают седиментационную и агрегативную устойчивость.

Седиментационная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием сил тяжести.

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы противодействовать их слипанию между собой и тем самым сохранять неизменными свои размеры.

Грубодисперсные системы гетерогенны и неустойчивы. Они самопроизвольно расслаиваются на дисперсную фазу и дисперсионную среду, так как относительно крупные частицы дисперсной фазы под действием

сил тяжести оседают (седиментируют).

Истинные растворы гомогенны и неограниченно устойчивы, поскольку в них не происходит самопроизвольное выделение растворенного вещества из системы.

Коллоидные растворы относятся к ультрамикрорегетерогенным системам и по устойчивости занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами. Коллоидные растворы обычно представляют собой седиментационно устойчивые системы, что обусловлено малыми размерами частиц и их интенсивным броуновским движением.

Агрегативная устойчивость коллоидных растворов с ионным стабилизатором обусловлена наличием на поверхности частиц «рыхлой» ионной атмосферы из гидратированных противоионов, которая увеличивает сродство коллоидных частиц к дисперсной среде и препятствует их слипанию (коагуляции). Ее можно рассматривать как результат взаимодействия двух противоположно направленных сил, которые одновременно действуют на сближающиеся коллоидные частицы: вандерваальсовых сил межмолекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания, которые возникают между одноименно заряженными частицами. При сближении коллоидных частиц на расстояние 10^{-9} - 10^{-6} м в области перекрытия их ионных атмосфер, в тонких жидких пленках, разделяющих две твердые поверхности (поверхности ядер), возникает так называемое расклинивающее давление. Оно складывается из трех основных составляющих:

- электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц за счет большого скопления противоионов в области контакта ионных атмосфер;
- расклинивание за счет упругих свойств гидратных оболочек, окружающих противоионы и состоящих из ориентированных (упорядоченных) диполей воды;
- расклинивание за счет осмотического всасывания молекул растворен-

теля в область контакта ионных атмосфер, т. е. в область большого скопления противоионов.

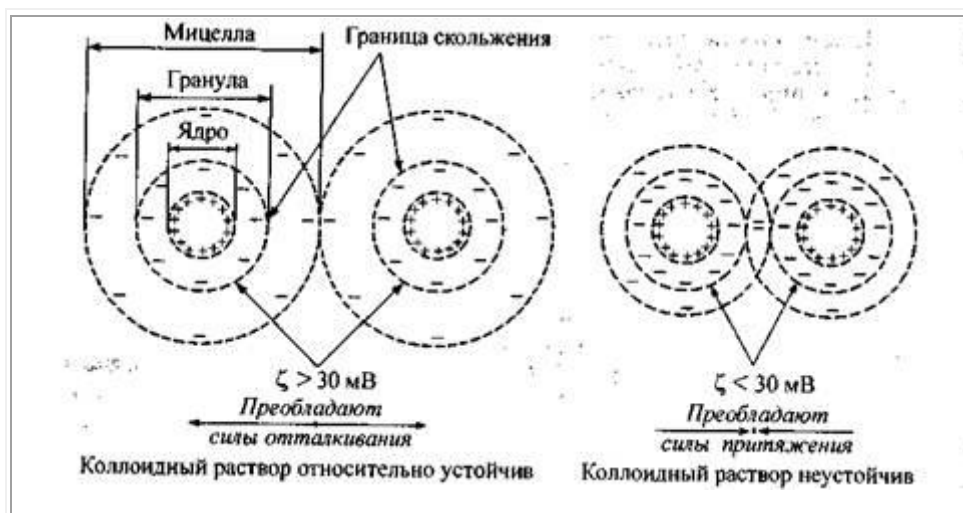


Рис. 6.9. Схема агрегативной устойчивости мицелл коллоидных растворов

В коллоидных растворах с ионным стабилизатором главной составляющей расклинивающего давления является электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц. Величина расклинивающего давления зависит от заряда твердой фазы, т.е. от значения межфазного потенциала $\Phi_{\text{мф}}$, а также от толщины ионной атмосферы, главным образом ее диффузного слоя, т. е. от значения ζ -потенциала (рис. 6.9). Чем выше заряд твердой фазы, чем больше толщина диффузного слоя и больше значение ζ -потенциала, тем больше расклинивающее давление между частицами и выше агрегативная устойчивость коллоидного раствора. Когда диффузный слой мицеллы тонкий и ζ -потенциал меньше 30 мВ, упругие свойства диффузного слоя невелики, и поэтому при столкновении мицелл происходит перекрывание этих слоев, что приводит к преобладанию сил притяжения и потере агрегативной устойчивости. Таким образом, коллоидные растворы с ионным стабилизатором агрегативно неустойчивы, если их мицеллы имеют $\zeta < 30 \text{ мВ}$ относительно устойчивы, если $30 < \zeta < 50 \text{ мВ}$ и устойчивы, если $\zeta > 50 \text{ мВ}$.

6.8. Коагуляция. Пептизация

Лиофобные коллоидные растворы, как термодинамически неустойчивые системы, могут разрушаться самопроизвольно или под влиянием внешних воздействий. Разрушение коллоидных растворов начинается с их коагуляции.

Коагуляцией называется процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов из-за потери коллоидным раствором агрегативной устойчивости.

В результате коагуляции укрупненные частицы дисперсной фазы легко оседают, и происходит расслоение системы. Таким образом, причиной коагуляции является потеря агрегативной устойчивости коллоидным раствором, а следствием коагуляции - уменьшение его седиментационной устойчивости.

Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (атеросклеротические изменения сосудов).

Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: с одной стороны, уменьшает потерю крови при повреждении ткани, с другой - вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Свертывание крови - очень сложный ферментативный процесс. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин - антикоагу-

лянт крови.

Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании. Так как свертыванию крови способствуют катионы кальция, то их удаляют из крови, предназначенной для консервирования, используя различные физико-химические способы. Например, добавка цитрата натрия переводит кальций в осадок, после чего кровь сохраняется в охлажденном состоянии, оставаясь пригодной для переливания в течение 30 суток. Цельную кровь можно декальцинировать также методом ионообмена, используя для этого Na-катиониты.

Коагуляция под действием электролитов. В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($C_{пк}$).

Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) - помутнение раствора или изменение его окраски. Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$C_{пк} = \frac{C_{эл}V_{эл}}{V_{кр} + V_{эл}}$$

где $C_{эл}$ - исходная концентрация раствора электролита; $V_{эл}$ - объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору; $V_{кр}$ - объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующим действием** (y): $y = 1/C_{пк}$

Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется **правилу Шульце-Гарди**: коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов

(y) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени: $y = f(z^6)$. Например, коагуляция золя AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы - анионы I⁻) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl₂, AlCl₃ коагулирующее действие катионов Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺ будет резко возрастать; $y(\text{Na}^+):y(\text{Ca}^{2+}):y(\text{Al}^{3+}) = 1:64:729$. Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы-катионы Ag⁺), наоборот, идет за счет отрицательно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K₂SO₄, K₃[Fe(CN)₆] вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке: $y(\text{Cl}^-):y(\text{SO}_4^{2-}):y[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1:64:729$.

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

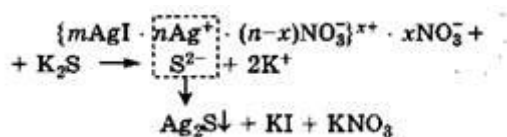
Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9%) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg²⁺ и SO₄⁽²⁻⁾, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na⁺ и Cl⁻.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь человека необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с

током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется «привыканием».

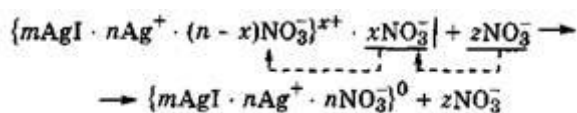
Механизм коагуляции. Роль электролитов при коагуляции заключается в уменьшении расклинивающего давления между сближающимися коллоидными частицами. Это может происходить двумя путями: за счет уменьшения заряда поверхности твердой фазы (заряда поверхности ядра), т.е. за счет снижения межфазного потенциала $\Phi_{\text{мф}}$, или за счет уменьшения толщины (сжатия) ионных атмосфер мицелл при неизменном заряде поверхности их ядер. В связи с этим возможны два вида коагуляции: нейтрализационная и концентрационная.

Нейтрализационная коагуляция наступает под действием электролита, который химически взаимодействует с потенциалопределяющими ионами, связывая их в прочное соединение (например, переводя в осадок) и тем самым уменьшая заряд поверхности ядра. Нейтрализационная коагуляция наблюдается, например, при добавлении K_2S к коллоидному раствору AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы - катионы Ag^+). Между коагулирующими анионами S^{2-} и потенциалопределяющими катионами Ag^+ происходит реакция с образованием малорастворимого соединения Ag_2S , что приводит к разрушению мицеллы AgI :



В результате связывания потенциалопределяющих катионов Ag^+ межфазный потенциал $\Phi_{\text{мф}}$ падает и число противоионов NO_3^- , необходимых для компенсации заряда поверхности ядра, уменьшается. Таким образом, ионные атмосферы вокруг ядер становятся тоньше, снижается расклинивающее давление между сближающимися частицами, а это в свою очередь приводит к их слипанию в более крупные агрегаты.

Концентрационная коагуляция наступает под действием электролита, который химически не взаимодействует с ионами стабилизатора и не изменяет заряд поверхности ядра мицеллы. Однако в этом случае коагулирующее действие проявляют те ионы добавленного электролита, которые являются противоионами для данных мицелл, так как за счет повышения их концентрации они проникают внутрь гранулы, сжимая (уплотняя) ионную атмосферу мицеллы вокруг ядра. Концентрационная коагуляция происходит при неизменном межфазном потенциале $\Phi_{\text{мф}}$, но сопровождается, как правило, уменьшением ζ -потенциала. Концентрационная коагуляция наблюдается, например, при добавлении нитратов к коллоидному раствору AgI, мицеллы которого содержат противоионы NO_3^- :



По мере увеличения концентрации добавляемых ионов NO_3^- они способствуют внедрению противоионов диффузного слоя в адсорбционный слой. При этом диффузный слой сжимается, и может наступить такое состояние, при котором диффузный слой исчезнет вовсе и гранула станет электронейтральной. В таком состоянии расклинивающее давление между сближающимися частицами минимально, и это приводит к слипанию частиц в более крупные агрегаты.

Поскольку заряд гранул в этих условиях равен 0, то в электрическом поле они не приобретают направленного движения к электродам, так как гранула находится в изоэлектрическом состоянии.

Изоэлектрическим состоянием называется состояние коллоидных частиц, при котором электрокинетический потенциал ζ равен 0 и которое характеризуется отсутствием направленного движения гранул в электрическом поле.

В агрегативно-устойчивом состоянии коллоидного раствора значение колеблется в пределах 50-70 мВ. При уменьшении ζ -потенциала под действием электролита до 25-30 мВ в системе не наблюдается никаких

внешних изменений (помутнения или изменения окраски), так как скорость коагуляции еще очень низкая, вследствие чего эта стадия (I) коагуляции называется «скрытой» коагуляцией (рис. 6.10). Дальнейшее добавление электролита свыше $C_{пк}$ вызывает еще большее сжатие диффузного слоя и уменьшение ζ -потенциала, что сопровождается помутнением раствора, и начинается «явная» коагуляция. Вначале скорость коагуляции быстро увеличивается (стадия II), а затем становится постоянной, когда значение ζ -потенциала станет равным нулю и наступит стадия быстрой коагуляции (III).

Коагуляция смесями электролитов. На практике коагуляция часто вызывается действием смеси электролитов. При этом существует три возможных варианта взаимодействия между электролитами: аддитивное действие, антагонизм и синергизм.

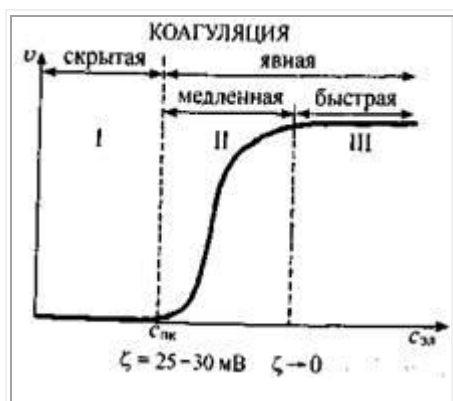


Рис. 6.10. Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции

Аддитивность - это суммирование коагулирующего действия ионов, вызывающих коагуляцию.

Аддитивное действие проявляется в тех случаях, когда электролиты, содержащие коагулирующие ионы, не взаимодействуют химически между собой. Например, смесь солей KCl и $NaNO_3$ проявляет аддитивное действие по отношению к коллоидным растворам как с отрицательно, так и с положительно заряженными гранулами. В первом случае коагуляцию вызывают катионы K^+ и Na^+ , во втором - анионы Cl^- и NO_3^- .

Антагонизм - это ослабление коагулирующего действия одного

электролита в присутствии другого.



Антагонизм действия наблюдается в тех случаях, когда в результате химической реакции между электролитами коагулирующие ионы связываются в нерастворимое соединение (выпадают в осадок) либо в прочный комплекс, который не обладает коагулирующей способностью. Например, коагулирующее действие катионов Pb^{2+} по отношению к отрицательно заряженным гранулам ослабляется в присутствии NaCl , так как протекает реакция, в результате которой уменьшается концентрация коагулирующих ионов Pb^{2+} в растворе из-за выпадения в осадок PbCl_2 :

Синергизм - это усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого.

Синергизм действия возможен, когда между электролитами происходит химическое взаимодействие, в результате которого образуется многозарядный ион, обладающий очень высокой коагулирующей способностью. Например, коагулирующее действие FeCl_3 и KCNS по отношению к положительно заряженным гранулам (коагулирующие ионы Cl^- и CNS^-) усиливается во много раз, так как происходит реакция, в результате которой образуются многозарядные анионы $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$, проявляющие высокую коагулирующую способность:



Используя электролиты в лабораторной и медико-санитарной практике, необходимо всегда учитывать возможность коагуляции в биологических средах. Так, при введении различных лекарственных веществ в организм (в виде инъекций) следует предварительно убедиться в том, что эти вещества не являются синергистами, чтобы избежать возможной коагуляции. С другой стороны, при очистке промышленных вод вредным может оказаться антагонизм вводимых электролитов, препятствующий разрушению коллоидных загрязнений.

В природных водах, как и в промышленных сточных водах, коагуля-

ция нередко происходит в результате смешивания дисперсных систем, содержащих разнородные частицы. **Гетерокоагуляцией** называется коагуляция коллоидных растворов, содержащих разнородные частицы, отличающиеся по химической природе, знаку или величине заряда.

Частным случаем гетерокоагуляции является **взаимная коагуляция** - слипание разноименно заряженных гранул коллоидных растворов. При этом коагуляция происходит тем полнее, чем полнее нейтрализуются заряды гранул.

Гетерокоагуляции широко используется на практике в связи с проблемой очистки природных и промышленных вод. В воду, содержащую коллоидные примеси, добавляют соли алюминия или железа (3), которые являются хорошими коагулянтами. Эти соли в результате гидролиза дают малорастворимые гидроксиды $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$, образующие коллоидные растворы с положительно заряженными гранулами. В результате происходит коагуляция, сопровождающаяся образованием хлопьев из агрегированных разнородных мицелл, которые выпадают в осадок.

В процессе коагуляции, связанной с потерей агрегативной устойчивости, происходит разрушение коллоидного раствора, сопровождающееся выпадением осадка - коагулята. Однако, если коагуляту вернуть агрегативную устойчивость, то может произойти обратный процесс - пептизация. **Пептизацией** называется процесс, обратный коагуляции - превращение осадка, образовавшегося в результате коагуляции, в устойчивый коллоидный раствор.

Пептизация может проводиться двумя путями, каждый из которых приводит к увеличению агрегативной устойчивости за счет восстановления достаточно рыхлых ионных атмосфер у мицелл:

- промыванием коагулята чистым растворителем (дисперсионной средой), что приводит к вымыванию из системы ионов, вызвавших коагуляцию, и разрыхлению ионных атмосфер вокруг частиц;
- добавлением специального электролита-пептизатора, ионы которого,

адсорбируясь на поверхности частиц коагулята, восстанавливают рыхлые ионные атмосферы вокруг этих частиц и способствуют переходу их в коллоидное состояние.

Однако не всякий полученный при коагуляции осадок поддается пептизации. Важнейшие условия эффективной пептизации заключаются в следующем:

- к пептизации способны только свежеполученные осадки, так как увеличение продолжительности контакта частиц дисперсной фазы между собой приводит к постепенному уплотнению осадка и вытеснению жидкой фазы из его структуры;
- необходимо добавление небольших количеств электролита-пептизатора, в ином случае может вновь наступить коагуляция;
- пептизации способствуют перемешивание и нагревание.

Процесс пептизации лежит в основе лечения ряда патологических изменений в организме человека: рассасывания атеросклеротических бляшек на стенках кровеносных сосудов, почечных и печеночных камней или тромбов в кровеносных сосудах под действием антикоагулянтов. При этом необходимо учитывать своевременность введения лекарственных веществ (антикоагулянтов) в кровь: застарелые тромбы в кровеносных сосудах, а также уплотнившиеся камни практически не пептизируются, т.е. не рассасываются.

6.9. Грубодисперсные системы: суспензии, эмульсии, аэрозоли

Грубодисперсные системы делятся на три группы: эмульсии, суспензии и аэрозоли.

Эмульсии – это дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой.

Их можно также разделить на две группы:

1. прямые – капли неполярной жидкости в полярной среде (масло в во-

де);

2. обратные (вода в масле).

Изменение состава эмульсий или внешнее воздействие могут привести к превращению прямой эмульсии в обратную и наоборот. Примерами наиболее известных природных эмульсий являются молоко (прямая эмульсия) и нефть (обратная эмульсия). Типичная биологическая эмульсия – это капельки жира в лимфе. В химической технологии широко используют эмульсионную полимеризацию как основной метод получения каучуков, полистирола, поливинилацетата и др.

Суспензии – это грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Особую группу составляют грубодисперсные системы, в которых концентрация дисперсной фазы относительно высока по сравнению с ее небольшой концентрацией в суспензиях. Такие дисперсные системы называют пастами. Например, вам хорошо известные из повседневной жизни зубные, косметические, гигиенические и др.

Аэрозоли – это грубодисперсные системы, в которых дисперсионной средой является воздух, а дисперсной фазой могут быть капельки жидкости (облака, радуга, выпущенный из баллончика лак для волос или дезодорант) или частицы твердого вещества (пылевое облако, смерч).

Коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами. Они широко распространены в природе. Почва, глина, природные воды, многие минералы, в том числе и некоторые драгоценные камни, – все это коллоидные системы. Большое значение имеют коллоидные системы для биологии и медицины. В состав любого живого организма входят твердые, жидкие и газообразные вещества, находящиеся в сложном взаимоотношении с окружающей средой. С химической точки зрения организм в целом – это сложнейшая совокупность многих коллоидных систем.

Коллоидные системы подразделяют на золи (коллоидные растворы) и

гели (студни).

Большинство биологических жидкостей клетки (цитоплазма, ядерный сок – кариоплазма, содержимое вакуолей) и живого организма в целом являются коллоидными растворами (золями).

Для **золей** характерно явление коагуляции, т.е. слипания коллоидных частиц и выпадение их в осадок. При этом коллоидный раствор превращается в суспензию или гель. Некоторые органические коллоиды коагулируют при нагревании (яичный белок, клеи) или при изменении кислотно-основной среды (пищеварительные соки).

Гели – это коллоидные системы, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структуру.

Гели – это дисперсные системы, которые встречаются вам в повседневной жизни.

Со временем структура гелей нарушается – из них выделяется жидкость. Происходит **синерезис** – самопроизвольное уменьшение объема геля, сопровождающееся отделением жидкости. Синерезис определяет сроки годности пищевых, медицинских и косметических гелей. Очень важен биологический синерезис при приготовлении сыра, творога.

По внешнему виду истинные и коллоидные растворы трудно отличить друг от друга. Чтобы это сделать, используют **эффект Тиндаля** – образование конуса «светящейся дорожки» при пропускании через коллоидный раствор луча света. Частицы дисперсной фазы золя отражают своей поверхностью свет, а частицы истинного раствора – нет. Аналогичный эффект, но только для аэрозольного, а не жидкого коллоида, вы можете наблюдать в кинотеатре при прохождении луча света от киноаппарата через запыленный воздух зрительного зала.

6.10. Электрокинетические явления в дисперсных системах: электрофорез, электроосмос

Электрический заряд может возникать на любой твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью. Значение удельного заряда сравнительно небольшое: например, для глины на границе с водой оно составляет несколько десятков милликулонов, поэтому поверхность куска глины массой 1 кг, равная сотым долям квадратного метра, будет иметь ничтожно малый электрический заряд. Частицы глины общей массой 1 кг реализуют поверхность в миллионы раз большую, чем ее сплошной кусок, что приводит к резкому увеличению заряда поверхности. Появление значительного заряда поверхности является причиной возникновения особых электрокинетических явлений, характерных только для дисперсных систем.

Электрокинетическими называют такие явления, которые возникают при воздействии электрического поля на дисперсные системы и в результате перемещения частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды. Несмотря на различие электрокинетических явлений все они связаны с наличием двойного электрического слоя и определяются ζ -потенциалом, который именно поэтому и называют электрокинетическим.

Внешнее электрическое поле вызывает такие электрокинетические явления дисперсных систем, как электрофорез и электроосмос.

Электрофорез - это перемещение под действием электрического поля частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. Схема электрофореза показана на рис. 6.11, где частица дисперсной фазы для наглядности дана в увеличенном масштабе. При наложении внешнего электрического поля частицы дисперсной фазы начинают двигаться к электроду, знак заряда которого противоположен знаку ζ -потенциала; направление движения частицы на рисунке показано стрелкой.

Движение частиц при электрофорезе обусловлено притяжением разноименных зарядов. Диффузный слой не препятствует взаимодействию разноименных зарядов. Противоионы в этом слое подвижны, распределяются неравномерно и не в состоянии экранировать действие внешнего

электрического поля на частицы дисперсной фазы. Движение частиц происходит по границе скольжения.

В процессе электрофореза нарушается сферическая симметрия диффузного слоя противоионов, и он начинает двигаться в сторону, противоположную движению частиц. Противоположно направленный поток частиц диффузного слоя тормозит движение частиц. Этот эффект называют электрофоретическим торможением (короткая стрелка на рис. 6.11).

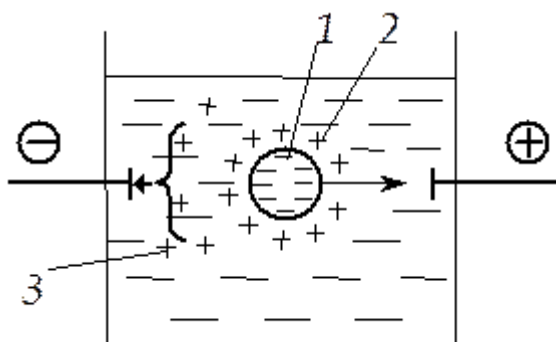


Рис. 6.11. Схема электрофореза:

При электрофорезе происходит движение частиц дисперсной фазы в направлении силовых линий электрического поля. Электрофорез используют для получения новых материалов, нанесения покрытий, очистки веществ от примесей и выделения продуктов. В медицине электрофорез применяют для введения лекарственных веществ. На кожу пациента накладывают тампон, смоченный раствором лекарственного препарата, а сверху - электроды, к которым приложен низкий, безопасный для организма потенциал. В ходе этой процедуры частички лекарственного препарата под действием электрического поля переходят в ткани организма человека.

Электроосмосом называют перемещение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля (рис. 6.12). Движение дисперсионной среды обусловлено притяжением разноименных зарядов. Оно происходит зачастую в капиллярах и в каналах пористых тел. Когда ζ -потенциал отрицательный, то положительно заряженные противоions диффузного слоя притягиваются к отрицательному электроду. Противоions увлекают за собой жидкость, составляющую дисперсионную среду. В

результате этого происходит движение жидкости, причем перемещение жидкой дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы, как и в случае электрофореза, происходит по границе скольжения.

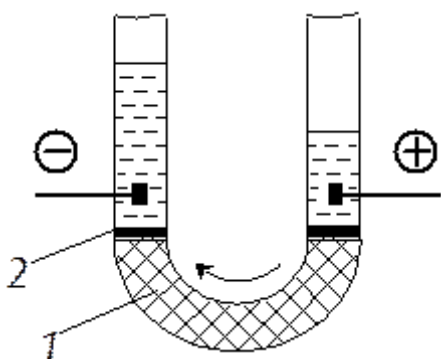


Рис. 6.12. Схема электроосмоса

1 - дисперсная система; 2 - перегородка

Электроосмос используют, например, для обезвоживания древесины и других пористых материалов: строительных, грунта, продуктов питания, сырья для пищевой промышленности и др. Влажную массу помещают между электродами, а вода в зависимости от структуры ДЭС движется к одному из них и собирается в специальной емкости.

Для осуществления электрофореза или электроосмоса необходимо внешнее электрическое поле, т.е. движение частиц при электрофорезе или среды при электроосмосе является следствием воздействия этого поля.

Следует отметить, что явление электрофореза характерно главным образом для коллоидных растворов (золей), т.е. для систем, у которых размеры частиц дисперсной фазы не превышают 0,1 мкм. Электроосмос может наблюдаться не только в отношении коллоидных растворов, которые являются высокодисперсными системами, но и в отношении средне- и грубодисперсных систем.

6.11. Мембраны и кровь как грубодисперсные системы

Мембраны: многослойные комплексы, включающие билипидный слой, стабилизированный белковыми молекулами, гидрофобные концы ко-

торых обращены в сторону молекул липидов, а гидрофильные – в сторону цитоплазмы и наружу, в сторону межклеточного вещества. В силу водородных связей последние притягивают молекулы воды, придавая мембране стабильность и определенную степень гидрофильности. Коллоидные свойства мембран обеспечивают барьерную, метаболическую, разделительную, каркасную, защитную, поддержания тургора в растительных клетках, транспортную, контактную (плазмодесмы, десмосомы), ферментативную и другие функции мембран. Мембраны принимают участие в образовании мембранных клеточных органелл (ядра, митохондрии, лизосомы и др.). Одной из важнейших функций мембран является их участие в лиганд-рецепторном взаимодействии (гликокаликс), обеспечивающем «узнавание» и распознавание чужеродной антигенной информации и др.

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграли большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран. Клеточные мембраны образованы главным образом молекулами двух типов: липидами и белками.

Липиды нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Особенностью мембранных липидов является то, что на одном конце их молекулы есть полярные группы (например, $-\text{COOH}$), обладающие гидрофильными свойствами, тогда как другой ее конец представляет собой длинную углеводородную цепь с гидрофобными свойствами. Липиды образуют бимолекулярные пленки (толщиной около 70 \AA), в которых полярные группы располагаются на обеих поверхностях мембраны, а неполярные погружены внутрь ее.

Молекулы белка могут располагаться вблизи внешней и внутренней поверхностей мембраны, а также проникать, частично или полностью, через всю ее толщину.

Обычно клеточные мембраны весьма прочны и обладают свойствами электрического изолятора. Биологические мембраны не являются жесткими структурами. Например, во многих случаях белки и липиды внутри

мембран находятся в постоянном движении.

Кровь является типичным примером ткани организма, где одни коллоиды находятся внутри других. В.А.Исаев дает определение крови как дисперсной системы в которой форменные элементы – эритроциты, тромбоциты, лейкоциты являются фазой, а плазма – дисперсной средой. Однако по определению максимальных размеров, которых могут достигать коллоидные частицы он составляет 10^{-7} м., тогда как размер тромбоцитов равен $0,5-0,75 \times 10^{-6}$ м, эритроцитов: 7×10^{-6} м, а размеры лейкоцитов превышают размеры эритроцитов в несколько раз. Таким образом, форменные элементы не могут считаться дисперсной фазой коллоидной системы и сами представляют из себя коллоид в коллоиде. Тем не менее именно они обуславливают вязкость крови, которая в 5 раз превышает вязкость воды.

К настоящему времени наиболее изученными являются коллоидные системы плазмы крови. Практически все органические составляющие плазмы находятся в ней в коллоидном состоянии. Основной дисперсионной средой является вода, дисперсионная фаза представляет собой самые разнообразные по химическому составу и молекулярному строению вещества: от молекул аминокислот и олигопептидов до крупных белковых молекул (фибрин, альбумины, глобулины, ферменты, нуклеопротеиды, гормоны белковой природы, транспортные белки и др.); от молекул моно- и дисахаридов и жирных кислот до лецитинов, триглицеридов и липидных хиломикронов высокой и низкой плотности. Плазма крови содержит изобилие низкомолекулярных органических веществ, таких как мочевины, креатинин, холестерин, стероидные гормоны, витамины. В плазме находятся катионы электролитов калия, натрия, магния, кальция, анионы хлора, сульфата, фосфата, карбоната, а также полный спектр микроэлементов.

С точки зрения коллоидной химии плазма крови представляет собой сложную систему коллоидов. Белки представляют собой основную составляющую дисперсионной фазы. Обращая свои лиофобные группы ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ и др.) в сторону нерастворимых в воде молекул липидов, стероидов и

жирных кислот, а гидрофильные концы (-COOH, -NH₂, -SH) - в сторону молекул воды и электролитов, белки являются основными стабилизаторами коллоидной системы плазмы крови. Обладая наряду с этим амфотерными свойствами, они являются основными переносчиками, транспортерами низкомолекулярных веществ в организме. Основными белками крови являются сывороточные альбумины и фибриноген. Именно эти соединения обеспечивают коллоидные свойства плазмы, в т.ч. её вязкость и др.

В крови находится целый ряд белков, представляющих собой каскадные системы, обеспечивающие осуществление жизненно важных функций организма. Сюда относятся свёртывающая и противосвёртывающая системы крови (система фибринолиза), калликреин-кининовая система и система комплемента. Нарушение целостности тканей в результате травм, попадания в кровь чужеродных объектов (вирусы, бактерии) нарушают поверхностное натяжение и другие свойства этих коллоидных систем. Это приводит к активации фактора Хагемана, который запускает в действие первые три из названных систем. Активация системы свёртывания приводит к образованию на поверхности бактерий и вирусов, а также на повреждённых тканях нитей фибрина из фибриногена. Одновременно фактор Хагемана активирует плазмин из системы фибринолиза, который разрушает нити фибрина на фибринпептиды. Т.о., запускается каскад белков двух действующих в противоположном направлении систем, которые приходят в динамическое равновесие между собой. При этом растворённый в плазме в виде золь фибриноген ферментативным способом переходит в фибрин, представляющий собой гель и обратно, подобно тому, как это происходит при изотермическом обратимом переходе золь в гель и обратно, что получило название **тиксотропии**. Явление тиксотропии ранее было описано вне живого организма (Г. Фрейндлих). Тиксотропные структуры возникают лишь при определённой концентрации коллоидных частиц и электролитов и относятся к коагуляционным структурам, образующимся при определённых условиях. В нашем примере такой переход осуществля-

ется под действием ферментов свёртывающей и противосвёртывающей систем крови.

Активация фактором Хагемана калликреин-кининовой системы также приводит к последовательной, каскадной активации белков этой системы, расширению капилляров и повышению их проницаемости.

Система комплемента имеет колоссальное значение в сохранении иммунного гомеостаза и борьбе с чужеродными агентами (бактерии, вирусы, злокачественные клетки). Система состоит из 25 белков, которые активируются компонентом C_3 и последовательно переходят в состояние золь-гель, присоединяясь к комплексу антиген-антитело.

Липиды находятся в плазме в виде эмульсий. Частицы дисперсной фазы липидных эмульсий получили название хиломикронов. Дисперсное состояние и величина хиломикронов напрямую зависят от участия в процессе их эмульгации белковых молекул. Белки способствуют эмульгированию липидов, находящихся в плазме, осуществляют их транспорт и как бы передают другим белкам при передаче через мембраны. Хиломикроны крови состоят из холестерина и жирных кислот, нейтральных липидов и фосфолипидов с присоединенными к ним молекулами белков. В клинической практике их называют липопротеидами высокой (ЛПВП) и низкой (ЛПНП) плотности. Определение их количественного содержания в крови пациентов имеет большое значение в диагностике гиперхолестеринемии и борьбы с ней.

При патологических состояниях в плазме крови могут оказаться вещества различной химической природы, которые в норме либо отсутствуют в ней, либо присутствуют в очень небольших количествах. Так, при заболеваниях, сопровождающихся нарушениями выделительной функции пораженных органов, в плазме крови резко изменяется содержание ряда ее компонентов: при желтухах резко возрастает содержание желчных кислот и продуктов распада гемоглобина, при уремии – продуктов катаболизма белков мочевины и креатинина, ионов калия; при различных инфекциях в

ней появляются микробные токсины белковой или полисахаридной природы, при химических отравлениях - чужеродные химические вещества. Изменения в белковом составе плазмы крови могут происходить при многих заболеваниях. Они бывают наиболее выражены при миеломной болезни и болезни Вальденстрема, при которых в крови в больших количествах обнаруживаются так называемые парапротеины - макроглобулины М типа белка Бенс Джонса, а также при коллагенозах и злокачественных новообразованиях, сопровождающихся гиперпродукцией иммуноглобулинов. Эти изменения нарушают биохимический состав и влияют на коллоидные свойства плазмы крови и те функции, которые должны выполнять ее коллоидные компоненты. Так, например, нарушения в системах свертывания – противосвертывания крови сдвигает динамическое равновесие между ними в сторону преобладания процесса свертывания, что приводит к образованию тромбов в кровеносных сосудах. Это, в свою очередь, является патогенетической основой развития инфарктов миокарда, ишемических инсультов головного мозга и тромбозов сосудов любой локализации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зурабян. - М.: ГЭОТАР-Медиа. - 2010. - 416 с.
2. Дневник освоения практических навыков по общей и биоорганической химии. Учебно-методическое пособие для студентов медицинских вузов. – Ростов-на-Дону, Ростовский ГМУ. – 2012. – 174 с.
3. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – М.:Юрайт. - 2012. – 560 с.
4. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. М.: ГЭОТАР-Медиа. - 2014. – 352 с.
5. Медицинская химия: учеб. / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.; под ред. В.А. Калибабчук. - К.: Медицина, 2008. – 400 с.
6. Общая химия: учебник. Попков В.А., Пузаков С.А. – М.: ГЭОТАР-Медиа. - 2010. - 976 с.
7. Ленский А.С., И.Ю. Белавин, С.Ю. Быликин. Биофизическая и биоорганическая химия. – М.:МИА. – 2008. – 408 с.

Учебное пособие

З.И. Микашинович, Т.Д. Лосева, Н.Р. Телесманич,
Н.С. Ломаковский, О.Г. Саркисян, А.В. Летуновский,
Э.А. Решетникова, Т.Э. Харатян, Е.В. Ветрова