

СОДЕРЖАНИЕ

1. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме. Термодинамическая система	1аб	36. Биологическая роль s-элементов IA-группы (литий, рубидий, цезий, франций)	36аб
2. Первое начало термодинамики. Понятия, характеризующие систему	2аб	37. Биологическая роль s-элементов IA-группы (натрий, калий)	37аб
3. Первое начало термодинамики	3аб	38. Биологическая роль s-элементов IIA-группы. Их применение в медицине. (бериллий, магний, кальций)	38аб
4. Закон Гесса	4аб	39. Биологическая роль d-элементов VIB-группы. Их применения в медицине	39аб
5. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса	5аб	40. Биологическая роль соединений марганца. Их применение в медицине	40аб
6. Второе начало термодинамики. Энтропия	6аб	41. Биологическая роль соединений железа. Гемоглобин	41аб
7. Формула Больцмана	7аб	42. Биологическая роль соединений железа. Моноксид углерода CO	42аб
8. Энергия Гиббса	8аб	43. Биологическая роль соединений железа и кобальта	43аб
9. Растворы. Классификация растворов	9аб	44. Роль d-элементов IВ-группы. Применение их соединений в медицине	44аб
10. Вода как растворитель	10аб	45. Биологическая роль d-элементов IIB-группы. Применение их соединений в медицине	45аб
11. Концентрация раствора и способы ее выражения	11аб	46. Токсические свойства соединений группы IIB (Zn, Cd, Hg)	46аб
12. Процесс растворения	12аб	47. Биологическая роль p-элементов IIIA-группы. Применение их соединений в медицине	47аб
13. Термодинамика процесса растворения	13аб	48. Биологическая роль p-элементов IVA-группы. Применение их соединений в медицине	48аб
14. Растворимость	14аб	49. Биологическая роль p-элементов VA-группы. Применение их соединений в медицине (азот, фосфор)	49аб
15. Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри — Дальтона и Сеченова	15аб	50. Биологическая роль p-элементов VA-группы (мышьяк, сурьма, висмут). Применение их в медицине	50аб
16. Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах	16аб	51. Биологическая роль p-элементов VIA-группы. Применение их соединений в медицине	51аб
17. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов	17аб	52. Биологическая роль p-элементов VIIA-группы. Применение их соединений в медицине (фтор и хлор)	52аб
18. Осмотическое давление	18аб	53. Биологическая роль p-элементов VIIA-группы. Применение их соединений в медицине (бром, йод)	53аб
19. Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах	19аб	54. Аэрозоли	54аб
20. Степень диссоциации (ионизации). Сила электролитов	20аб	55. Эмульсии	55аб
21. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Теория растворов сильных электролитов	21аб	56. Коллоидные ПАВ	56аб
22. Теория кислот и оснований	22аб		
23. Буферные системы крови. Плазма крови	23аб		
24. Реакции нейтрализации	24аб		
25. Гидролиз соли	25аб		
26. Реакция осаждения и растворения	26аб		
27. Окислительно-восстановительные реакции	27аб		
28. Окислители и восстановители	28аб		
29. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов	29аб		
30. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики	30аб		
31. Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь	31аб		
32. Макро- и микроэлементы в среде и в организме человека	32аб		
33. Топография важнейших биогенных элементов в организме человека	33аб		
34. Биологическая роль химических элементов в организме	34аб		
35. S-элементы и их соединения	35аб		

1а 1. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме. Термодинамическая система

Процессы жизнедеятельности на Земле обусловлены в значительной мере накоплением солнечной энергии в биогенных веществах (белках, жирах, углеводах) и последующими превращениями этих веществ в живых организмах с выделением энергии.

Работы А. М. Лавуазье (1743—1794) и П. С. Лапласа (1749—1827) прямыми калориметрическими измерениями показали, что энергия, выделяемая в процессе жизнедеятельности, определяется окислением продуктов питания кислородом воздуха, вдыхаемого животными.

С развитием в XIX—XX вв. термодинамики стало возможно количественно рассчитывать превращение энергии в биохимических реакциях и предсказывать их направление. Термодинамический метод основан на ряде строгих понятий: «система», «состояние системы», «внутренняя энергия системы», «функция состояния системы».

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

Объекты природы, не входящие в систему, называются средой.

Наиболее общими характеристиками систем являются T — масса вещества, содержащегося в системе, и E — внутренняя энергия системы. Масса вещества системы определяется совокупностью масс молекул, из которых она состоит. Внутренняя энергия системы представляет собой сумму энергий теплого движения молекул и энергии взаимодействия между ними.

2а 2. Первое начало термодинамики. Понятия, характеризующие систему

Первое начало термодинамики представляет собой строгую количественную основу для анализа энергетики различных систем. Для его формулировки необходимо ввести ряд новых понятий, характеризующих систему.

Одним из важнейших понятий является состояние системы.

Под **состоянием** понимают совокупность свойств системы, позволяющих определить систему с точки зрения термодинамики.

В качестве обобщенной характеристики состояния системы применяют понятия: «равновесное», «стационарное», «переходное состояние».

Состояние системы называется равновесным, если все свойства остаются постоянными в течение какого угодно большого промежутка времени и в системе отсутствуют потоки вещества и энергии.

Если свойства системы постоянны во времени, но имеются потоки вещества и энергии, состояние называется стационарным.

Количественно состояния различают с помощью термодинамических переменных. Термодинамические переменные — такие величины, которые характеризуют состояние системы в целом. Их называют еще термодинамическими параметрами системы. Важнейшими термодинамическими переменными являются давление p , температура T , объем системы V или общая масса системы m , массы химических веществ (компонент) m_k , из которых состоит система, или концентрация этих веществ c_k . Следует отметить, что аналогичные характеристики (температура, масса, состав биологических жидкостей, артериальное давление) используются врачом для определения состояния больного.

3а 3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики относится к числу фундаментальных законов природы, которые не могут быть выведены из каких-то других законов. Его справедливость доказывают многочисленные эксперименты, в частности неудачные попытки построить вечный двигатель первого рода, т. е. такую машину, которая смогла бы как угодно долго совершать работу без подвода энергии извне.

В зависимости от условий протекания процесса в системе используют различные функции состояния, которые выводят из первого начала термодинамики. При этом вместо сложных биологических систем для получения выводов о превращениях массы и энергии используют упрощенные модели. Давление в системе при этом поддерживается постоянным, оно равно внешнему давлению. Такие процессы, протекающие при $p = \text{const}$, называются изобарными. Работа расширения, совершаемая при изобарном процессе, как известно, равна:

$$W = -p\Delta V,$$

где ΔV — приращение объема системы, равное разности объемов в состояниях 2 и 1.

Подставляя работу расширения в математическое выражение первого начала и проведя несложные преобразования, получаем:

$$Q_p = \Delta E + p\Delta V = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1),$$

где Q_p — теплота изобарного процесса;

1, 2 — индексы, относящиеся к началу и концу процесса.

Величина $(E + pV)$ — функция состояния системы, обозначаемая через H и называемая энтальпией:

$$H = E + pV.$$

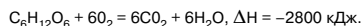
4а 4. Закон Гесса

Раздел термодинамики, изучающий превращения энергии при химических реакциях, называется химической термодинамикой. Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие этой реакции изменения внутренней энергии ΔE , энтальпии ΔH или какой-либо другой функции состояния, называется термохимическим.

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота, называются **экзотермическими**.

Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту Q_p извне, называются **эндотермическими**.

Окисление глюкозы кислородом происходит с выделением большого количества теплоты ($Q_p = -2800$ кДж/моль), т. е. этот процесс — экзотермический. Соответствующее термохимическое уравнение запишется в виде



Реакции, протекающие в растворе, сопровождаются обычно незначительным изменением объема системы, т. е. $\Delta V \approx 0$. В связи с этим во многих случаях при биологических расчетах можно считать, что $\Delta H = \Delta E$. Следовательно, выделение теплоты в таких системах обусловлено в основном уменьшением внутренней энергии в результате протекания реакции, и наоборот.

Энтальпией образования соединения A называется изменение энтальпии системы ΔH_A , сопровождающее образование 1 моля соединения A из простых веществ.

Энтальпии образования кислорода, углерода, водорода и всех других элементарных (простых) веществ принимают равными нулю.

26 Переход системы из одного состояния в другое называется **процессом**.

В результате процесса состояние системы и термодинамические переменные изменяются. Если обозначить значение термодинамической переменной в начальном состоянии через X_1 , а в конечном — X_2 , то изменение этой переменной соответственно равно $\Delta X = X_2 - X_1$ и называется приращением термодинамической переменной X . Приращение, взятое с обратным знаком, называется убылью переменной X .

Внутренняя энергия системы E — одна из термодинамических функций состояния. Важная особенность функций состояния — их независимость от способа достижения данного состояния системы.

Изменение внутренней энергии системы ΔE обусловлено работой W , которая совершается при взаимодействии системы со средой, и обменом теплотой Q между средой и системой, отношение между этими величинами составляет содержание первого начала термодинамики.

Приращение внутренней энергии системы ΔE в некотором процессе равно теплоте Q , полученной системой, плюс работа W , совершенная над системой в этом процессе:

$$\Delta E = Q + W.$$

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии. Математическую запись первого начала термодинамики удобно представить в виде:

$$-\Delta E = -Q - W.$$

Все величины в приведенных формулах измеряются в джоулях (Дж).

46 При прочих равных условиях внутренняя энергия и энтальпия пропорциональны количеству вещества в системе. Такие термодинамические функции называются экстенсивными.

С точки зрения термодинамики реакция общего вида $n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$, ΔH представляет собой переход системы из начального состояния с энтальпией H_1 в состояние 2 с энтальпией H_2 . Изменение энтальпии системы в результате этого перехода, называемое энтальпией данной реакции, равно разности:

$$\Delta H_{p-я} = H_2 - H_1 = (n_C H_C + n_D H_D) - (n_A H_A + n_B H_B).$$

Закон постоянства тепловых сумм, открыт русским ученым-химиком Г. И. Гессом в 1840 г. Он является первооткрывателем применимости первого начала термодинамики при химических превращениях и основателем химической термодинамики. В настоящее время закон Гесса рассматривается как следствие первого начала термодинамики и формулируется так: **приращение энтальпии при образовании заданных продуктов из данных реагентов при постоянном давлении не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты.**

При термодинамических расчетах чаще применяется не сам закон Гесса, а его следствие, выведенное выше для частного случая окисления глюкозы в виде равенства (2). Для реакции, представленной в общем виде $n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$, следствие из закона Гесса записывается с помощью равенства $\Delta H_{p-я} = (n_C \Delta H_C + n_D \Delta H_D) - (n_A \Delta H_A + n_B \Delta H_B)$ и формулируется так: **энтальпия реакции равна алгебраической сумме энтальпий образования стехиометрического количества продуктов за вычетом алгебраической суммы энтальпий образования стехиометрического количества реагентов.**

16 Системы по характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой подразделяют на три типа: изолированные, закрытые и открытые.

Изолированной системой называется такая система, которая не обменивается со средой ни веществом, ни энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta E = 0$). Закрытой системой называется такая система, которая не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta E \neq 0$).

Обмен энергии может осуществляться передачей теплоты или совершением работы.

Открытой системой называется такая система, которая может обмениваться со средой как веществом, так и энергией ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$).

Важным примером открытой системы является живая клетка. Системы в зависимости от агрегатного состояния вещества, из которого они состоят, подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

В гомогенной системе отсутствуют резкие изменения физических и химических свойств при переходе от одних областей системы к другим. Примером такой системы может служить плазма крови, представляющая собой раствор различных биогенных веществ.

Гетерогенная система состоит из двух или более гомогенных частей. Примером гетерогенной системы является цельная кровь, т. е. плазма с клетками — эритроцитами и лейкоцитами.

36 Соответственно, выражение можно записать в виде:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Из данного выражения следует, что **энтальпия** — функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

Измерение приращения энтальпии в некотором процессе может быть осуществлено при проведении этого процесса в калориметре при постоянном давлении. Именно так проводили свои эксперименты А. М. Лавуазье и П. С. Лаплас, изучая энергетику метаболизма в живом организме.

В тех случаях, когда изменение состояния системы происходит при постоянном объеме, процесс называется изохорным. Изменение объема ΔV при этом равно нулю, и в соответствии с формулой работа расширения $W = 0$. Тогда из математического выражения первого начала термодинамики следует:

$$Q_v = \Delta E.$$

Из вышеуказанного соотношения вытекает термодинамическое определение: **внутренняя энергия** — функция состояния, приращение которой равно теплоте Q_v , полученной системой в изохорном процессе. Следовательно, изменение внутренней энергии в некотором процессе может быть измерено при проведении этого процесса в калориметре при постоянном объеме. Следует, что при $p = \text{const}$ соотношения внутренней энергии и энтальпии связаны соотношением:

$$\Delta H = \Delta E + p \Delta V.$$

5а 5. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса

Организм совершает работу, затрачивая внутреннюю энергию, запасенную в виде энергии химического взаимодействия атомов составляющих его веществ. Математическое выражение $-\Delta E = -Q - W$ первого начала термодинамики определяет точное соотношение между расходом внутренней энергии системы ΔE , работой W , совершаемой системой, и энергией Q , которая теряется в виде теплоты. Однако из первого начала термодинамики нельзя определить часть расходуемой внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу.

Теоретические оценки затрат осуществляются на основе второго начала термодинамики. Этот закон накладывает строгие ограничения на эффективность преобразования энергии в работу и, кроме того, позволяет ввести критерии возможности самопроизвольного протекания того или иного процесса.

Процесс называется **самопроизвольным**, если он осуществляется без каких-либо воздействий, когда система предоставлена самой себе.

Существуют процессы, при которых внутренняя энергия системы не меняется ($\Delta E = 0$). К таким процессам относится, например, ионизация уксусной кислоты в воде.

Целый ряд самопроизвольных процессов протекает с увеличением внутренней энергии ($\Delta E > 0$). Сюда относятся, в частности, типичные реакции образования бионеорганических соединений альбумина (белок плазмы крови) с ионами металлов, например Cu^{2+} .

Изменение внутренней энергии ΔE для закрытых систем не может служить критерием самопроизвольного про-

6а 6. Второе начало термодинамики. Энтропия

Максимальная работа $W_{\text{макс}}$, которая может быть получена при данной убыли внутренней энергии ΔE в процессе перехода из состояния 1 в состояние 2, достигается лишь в том случае, если этот процесс обратимый. В соответствии с выражением для первого начала термодинамики при этом выделяется минимальная теплота $Q_{\text{мин}}$:

$$Q_{\text{мин}} = \Delta E - W_{\text{макс}}$$

Максимально достижимый коэффициент полезного действия, характеризующий эффективность затрат внутренней энергии системы, соответственно равен

$$\eta_{\text{макс}} = W_{\text{макс}} / \Delta E.$$

При необратимом процессе перехода из состояния 1 в состояние 2 производимая системой работа меньше $W_{\text{макс}}$:

Чтобы рассчитать максимальный коэффициент $\eta_{\text{макс}}$ при известном значении ΔE , необходимо знать величину $W_{\text{макс}}$ или $Q_{\text{мин}}$:

$$W_{\text{макс}} = \Delta E - Q_{\text{мин}}, \text{ следовательно, } \eta_{\text{макс}} = 1 - \Delta E / Q_{\text{мин}}$$

Величину $Q_{\text{мин}}$ можно рассчитать на основе второго начала термодинамики с помощью термодинамической функции состояния, называемой энтропией.

Понятие энтропии ввел (1865 г.) немецкий физик Р. Ю. Клаузиус (1822—1888) — один из основателей термодинамики и молекулярно-кинетической теории тепловых процессов. Термодинамическое определение энтропии в соответствии с Клаузиусом: **энтропия**

7а 7. Формула Больцмана

Изолированные системы по определению не обмениваются с внешней средой ни веществом, ни энергией. Конечно, реально таких систем в природе не существует. Однако очень хорошая изоляция может быть осуществлена, если поместить систему в термос, закрытый пробкой.

Оказывается, что любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии; в равновесии энтропия системы постоянна:

$$\Delta S \geq 0.$$

Это утверждение, основанное на экспериментальных наблюдениях, является одной из возможных формулировок второго начала термодинамики.

Процесс, обратный самопроизвольному, согласно второму началу термодинамики в изолированной системе протекать не может, так как такой процесс характеризуется уменьшением энтропии.

Рассмотрение различных изолированных систем показывает, что самопроизвольные процессы всегда связаны с ростом числа микросостояний w системы. В этих же процессах происходит возрастание энтропии S системы, т. е. энтропия возрастает с увеличением числа микросостояний. Впервые на существование такой зависимости обратил внимание австрийский физик Л. Больцман, который в 1872 г. предложил соотношение:

$$K_B = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К},$$

где K_B — постоянная Больцмана, равная отношению газовой постоянной R к постоянной Авогадро N_A .

8а 8. Энергия Гиббса

В качестве критерия самопроизвольности процессов в открытых и закрытых системах вводится новая функция состояния — энергия Гиббса. Эта функция получила название в честь великого американского физика Д. У. Гиббса (1839—1903), который вывел эту функцию, а затем использовал в термодинамических работах.

Энергия Гиббса определяется через энтальпию H и энтропию S с помощью соотношений:

$$G = H - TS,$$

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

На основе энергии Гиббса второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом: **в изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$) в системе самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). В состоянии равновесия энергия Гиббса системы не меняется ($G = \text{const}, \Delta G = 0$).**

$$\Delta G < 0, p, T = \text{const}.$$

Из изложенного вытекает, что энергия Гиббса играет большую роль в изучении биоэнергетических процессов. С помощью этой функции состояния можно прогнозировать направление самопроизвольных процессов в биологических системах и рассчитывать максимальное достижимый КПД.

Энергия Гиббса G так же, как и энтальпия H , является функцией состояния системы. Поэтому изменение энергии Гиббса ΔG может использоваться для характеристики химических превращений аналогично изменению энтальпии ΔH . Уравнения реакции, для которых указывается соответствующее этим реакциям измене-

66 представляет собой функцию состояния, приращение которой ΔS равно теплоте $Q_{\text{мин}}$, подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру T , при которой осуществляется процесс:

$$\Delta S = Q_{\text{мин}} / T.$$

Из формулы следует, что единица измерения энтропии Дж/К.

Примером обратимого изотермического процесса может служить медленное таяние льда в термосе с водой при 273 К. Экспериментально установлено, что для плавления 1 моля льда (18 г) необходимо подвести, по крайней мере, 6000 Дж теплоты. При этом энтропия системы «лед — вода» в термосе возрастает на $\Delta S = 6000 \text{ Дж} / 273 \text{ К} = 22 \text{ Дж/К}$.

При охлаждении термоса с водой при 273 К можно медленно отвести –6000 Дж теплоты, и при кристаллизации воды образуется 1 моль льда. Для этого процесса величина $Q_{\text{мин}}$ в формуле имеет отрицательное значение. Соответственно, энтропия системы «лед — вода» при образовании 1 моля льда убывает на $\Delta S = -22 \text{ Дж/К}$.

Аналогичным образом можно рассчитать изменение энтропии при любых изотермических физических и химических процессах, если известна теплота $Q_{\text{мин}}$, подводимая к системе или отводимая от нее при этих процессах. Как известно из физики, эта теплота может быть определена с помощью калориметрических измерений.

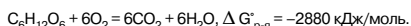
Таким образом, изменение энтропии, так же как и двух других функций состояния системы — внутренней энергии и энтальпии, представляет собой экспериментально определяемую величину. Физический смысл энтропии, как и внутренней энергии, отчетливо выявляется при рассмотрении с молекулярно-кинетической точки зрения процессов, протекающих в изолированных системах.

86 ние энергии Гиббса, также называются термодинамическими.

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$) и совершается работа, называются экзергоническими. Реакции, в результате которых энергия Гиббса возрастает ($\Delta G > 0$) и над системой совершается работа, называются эндергоническими.

Выведенная на основе второго начала термодинамики энергия Гиббса является функцией состояния. Следовательно, так же, как и для энтальпии, может быть сформулирован закон Гесса для энергии Гиббса в следующей форме: **изменение энергии Гиббса при образовании заданных продуктов из данных реагентов при постоянных давлении и температуре не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты.**

Важный пример применения закона Гесса — расчет энергии Гиббса реакции окисления глюкозы дикислородом. Изменение энергии Гиббса в этой реакции при $p = 101 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$, определенное вне организма, равно $\Delta G^\circ = -2880 \text{ кДж/моль}$. Соответствующее термодинамическое уравнение записывается в виде:



В клетках организма эта реакция осуществляется через целый ряд последовательных стадий, изученных биохимиками. Можно предсказать исхода из закона Гесса, что сумма изменений энергии Гиббса во всех промежуточных реакциях равна $\Delta G_{p,r}$:

$$\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \dots + \Delta G_n = \Delta G_{p,r}.$$

Энергия Гиббса реакции равна алгебраической сумме энергий Гиббса образования стехиометрического количества продуктов за вычетом алгебраической суммы энергий Гиббса образования стехиометрического количества реагентов:

$$\Delta G_{p,r} = (n_C \Delta G_C + n_D \Delta G_D) - (n_A \Delta G_A + n_B \Delta G_B).$$

56 течения процессов. Следовательно, первого начала термодинамики, из которого получен этот критерий, недостаточно для решения вопроса о самопроизвольности, равно как и об эффективности процессов. Решение этих вопросов достигается с помощью второго начала термодинамики.

Для формулировки второго начала термодинамики необходимо ввести понятия обратимого и необратимого в термодинамическом смысле процессов.

Если система находится в равновесии, это состояние поддерживается как угодно долго при неизменности внешних условий. При изменении внешних условий состояние системы может меняться, т. е. в системе может протекать процесс.

Процесс называется **термодинамически обратимым**, если при переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2 все промежуточные состояния оказываются равновесными.

Процесс называется термодинамически необратимым, если хоть одно из промежуточных состояний неравновесно.

Обратимый процесс можно осуществить лишь при достаточно медленном изменении параметров системы — температуры, давления, концентрации веществ и др. Скорость изменения параметров должна быть такой, чтобы возникающие в ходе процесса отклонения от равновесия были пренебрежимо малы. Следует отметить, что с обратимостью связана важная проблема медицины — консервация тканей при низких температурах.

Обратимые процессы являются предельным случаем реальных процессов, происходящих в природе и осуществляемых в промышленности или в лабораториях.

76 Это соотношение называется **формулой Больцмана**.

Формула Больцмана позволяет теоретически рассчитать энтропию системы по числу возможных ее микросостояний. Такие расчеты хорошо согласуются с экспериментально определенными значениями. В частности, известно, что число микросостояний кристаллических веществ при 0 К близко к $w_0 \approx 1$. Таким образом, могут быть определены абсолютные значения энтропии кристаллизующихся веществ в отличие от внутренней энергии E и энтальпии H , для которых можно определить лишь относительные значения.

Увеличение числа микросостояний системы во многих случаях можно связать с ростом неупорядоченности в этой системе, с переходом к более вероятным распределениям энергии системы. Исходя из соотношения Больцмана, можно дать молекулярно-кинетическое определение энтропии.

Энтропия есть мера вероятности пребывания системы в данном состоянии или мера неупорядоченности системы.

Важное значение понятия энтропии связано с тем, что на основе этой величины можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов. Однако применимость измерения энтропии как критерия направленности процессов ограничивается изолированными системами в соответствии с формулировкой второго начала термодинамики.

9a 9. Растворы. Классификация растворов

По агрегатному состоянию растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми.

Любой раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, хотя эти понятия в известной степени условны. Например, в зависимости от соотношения количества спирта и воды эта система может быть раствором спирта в воде или воды в спирте.

Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения.

Учение о растворах представляет для медиков особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости — кровь, лимфа, моча, слюна, пот являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде.

Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ (жиров, аминокислот, кислорода), лекарственных препаратов к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов (мочевина, билирубин, углекислого газа и т. д.). Плазма крови является средой для клеток — лимфоцитов, эритроцитов, тромбоцитов.

В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей и органических веществ. Такое постоянство называется **концентрационным гомеостазом**.

Классификация растворов

Растворы веществ с молярной массой меньше 5000 г/моль называются растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с молярной массой больше 5000 г/моль — растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС подразделяют на два класса — растворы электролитов и неэлектролитов.

10a 10. Вода как растворитель

Самым распространенным растворителем на нашей планете является вода. Тело среднего человека массой 70 кг содержит примерно 40 кг воды. При этом около 25 кг воды приходится на жидкость внутри клеток, а 15 кг составляет внеклеточная жидкость, в которую входят плазма крови, межклеточная жидкость, спинно-мозговая жидкость, внутриглазная жидкость и жидкое содержимое желудочно-кишечного тракта. У животных и растительных организмов вода составляет обычно более 50%, а в ряде случаев содержание воды достигает 90—95%.

Вследствие своих аномальных свойств вода — уникальный растворитель, прекрасно приспособленный для жизнедеятельности.

Прежде всего вода хорошо растворяет ионные и многие полярные соединения. Такое свойство воды связано в значительной мере с ее высокой диэлектрической проницаемостью (78,5).

Другой многочисленный класс веществ, хорошо растворимых в воде, включает такие полярные органические соединения, как сахара, альдегиды, кетоны, спирты. Их растворимость в воде объясняется склонностью молекул воды к образованию полярных связей с полярными функциональными группами этих веществ, например с гидроксильными группами спиртов и сахаров или с атомом кислорода карбонильной группы альдегидов и кетонов. Ниже приведены примеры водородных связей, важных для растворимости веществ в биологических системах. Вследствие высокой полярности вода вызывает гидролиз веществ.

Так как вода составляет основную часть внутренней среды организма, то она обеспечивает процессы вса-

11a Концентрация раствора и способы ее выражения

Раствором называется находящаяся в состоянии равновесия гомогенная система переменного состава из двух или более веществ. Вещества, составляющие раствор, называются компонентами раствора.

Важной характеристикой раствора является концентрация. Этой величиной определяются многие свойства раствора.

Концентрацией вещества (компонента раствора) называется величина, измеряемая количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Наиболее часто применяемые способы выражения концентрации: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, молярная доля, объемная доля, титр.

Массовую долю $w_{(X)}$ выражают в долях единицы, процентах (%), промилле (тысячной части процента) и в миллионных долях (млн—1). Массовую долю рассчитывают по формулам:

$$W_{(X)} = m_{(X)} / m_{(p-p)}$$

$$W_{(X)} = m_{(X)} / m_{(p-p)} \times 100\%$$

где $m_{(X)}$ — масса данного компонента X (растворенного вещества), кг (г);

$m_{(p-p)}$ — масса раствора, кг (г).

Молярную концентрацию $c_{(X)}$ выражают в моль/м³, моль/дм³, моль/см³, моль/л, моль/мл. В медицине предпочтительнее применение единиц моль/л. Молярную концентрацию рассчитывают по формуле:

$$c_{(X)} = n_{(X)} / V_{(p-p)} = m_{(X)} / M_{(X)} \times V_{(p-p)}$$

12a 12. Процесс растворения

Природа процесса растворения сложна. Естественно, возникает вопрос, почему некоторые вещества легко растворяются в одних растворителях и плохо растворимы или практически нерастворимы в других.

Образование растворов всегда связано с теми или иными физическими процессами. Одним из таких процессов является диффузия растворенного вещества и растворителя. Благодаря диффузии частицы (молекулы, ионы) удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Именно поэтому в отсутствие перемешивания скорость растворения зависит от скорости диффузии. Однако нельзя лишь физическими процессами объяснить неодинаковую растворимость веществ в различных растворителях.

Великий русский химик Д. И. Менделеев (1834—1907) считал, что важную роль при растворении играют химические процессы. Он доказал существование гидратов серной кислоты $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и некоторых других веществ, например, $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$. В этих случаях растворение сопровождается образованием химических связей частиц растворяемого вещества и растворителя. Этот процесс называется сольватацией, в частном случае, когда растворителем является вода, — гидратацией.

Как установлено, в зависимости от природы растворенного вещества сольваты (гидраты) могут образовываться в результате физических взаимодействий: ион-дипольного взаимодействия (например, при растворении веществ с ионной структурой (NaCl и др.); диполь-дипольного взаимодействия — при растворении веществ с молекулярной структурой (органические вещества)).

Химические взаимодействия осуществляются за счет донорно-акцепторных связей. Здесь ионы растворенного вещества являются акцепторами электронов,

106 сывания, передвижения питательных веществ и продуктов обмена в организме.

Необходимо отметить, что вода является конечным продуктом биологического окисления веществ, в частности глюкозы. Образование воды в результате этих процессов сопровождается выделением большого количества энергии — приблизительно 29 кДж/моль.

Важны и другие аномальные свойства воды: высокое поверхностное натяжение, низкая вязкость, высокие температуры плавления и кипения и более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом.

Для воды характерно наличие ассоциатов — групп молекул, соединенных водородными связями.

В зависимости от сродства к воде функциональные группы растворимых частиц подразделяются на гидрофильные (притягивающие воду), легко сольватируемые водой, гидрофобные (отталкивающие воду) и дифильные.

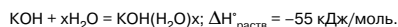
К гидрофильным группам относятся полярные функциональные группы: гидроксильная —OH, амина —NH₂, тиольная —SH, карбоксильная —COOH. К гидрофобным — неполярные группы, например углеводородные радикалы: CH₃—(CH₂)_n—, C₆H₅—. К дифильным относят вещества (аминокислоты, белки), молекулы которых содержат как гидрофильные группы (—OH, —NH₂, —SH, —COOH), так и гидрофобные группы: (CH₃—(CH₂)_n—C₆H₅—).

При растворении дифильных веществ происходит изменение структуры воды как результат взаимодействия с гидрофобными группами. Степень упорядочения молекул воды, близко расположенных к гидрофобным группам, увеличивается, и контакт молекул воды с гидрофобными группами сводится к минимуму. Гидрофобные группы, ассоциируясь, выталкивают молекулы воды из области своего расположения.

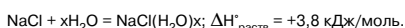
126 а растворители (H₂O, NH₃) — донорами электронов (например, образование аквакомплексов), а также в результате образования водородных связей (например, растворение спирта в воде).

Доказательствами химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем являются тепловые эффекты и изменение окраски, сопровождающие растворение.

Например, при растворении гидроксида калия в воде выделяется теплота:



А при растворении хлорида натрия теплота поглощается:



Теплота, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моля вещества, называется **теплотой растворения** $Q_{\text{раств}}^*$.

В соответствии с первым началом термодинамики

$$Q_{\text{раств}}^* = \Delta H_{\text{раств}}^*$$

где $\Delta H_{\text{раств}}^*$ — изменение энтальпии при растворении данного количества вещества.

Растворение в воде безводного сульфата меди белого цвета приводит к появлению интенсивной голубой окраски. Образование сольватов, изменение окраски, тепловые эффекты, как и ряд других факторов, свидетельствуют об изменении химической природы компонентов раствора при его образовании.

Таким образом, в соответствии с современными представлениями, растворение — физико-химический процесс, в котором играют роль как физические, так и химические виды взаимодействия.

96 Растворы электролитов — растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот, оснований, амфолитов. Например, растворы KNO₃, HCl, KOH, Al(OH)₃, глицина.

Электрическая проводимость растворов электролитов выше, чем растворителя.

Растворы неэлектролитов — растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины. Электрическая проводимость растворов неэлектролитов мало отличается от растворителя.

Растворы НМС (электролитов и неэлектролитов) называются истинными в отличие от коллоидных растворов. Истинные растворы характеризуются гомогенностью состава и отсутствием поверхности раздела между растворенным веществом и растворителем. Размер растворенных частиц (ионов и молекул) меньше 10⁻⁹ м.

Большинство ВМС — полимеры, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок или мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями. Растворы ВМС называются растворами полиэлектролитов.

К полиэлектролитам относятся поликислоты (гепарин, полиадениловая кислота, полиаспарагиновая кислота и др.), полиоснования (полилизин), полиамфолиты (белки, нуклеиновые кислоты).

Свойства растворов ВМС существенно отличаются от свойств растворов НМС. Поэтому они будут рассмотрены в отдельном разделе. Данная глава посвящена растворам низкомолекулярных электролитов, амфолитов и неэлектролитов.

116 где $n_{(X)}$ — количество растворенного вещества системы, моль; $M(X)$ — молярная масса растворенного вещества, кг/моль или г/моль;

$m_{(X)}$ — масса растворенного вещества соответственно, кг или г;

$V_{(p-p)}$ — объем раствора, л. Молярную концентрацию $b_{(X)}$ выражают в единицах моль/кг.

Форма записи, например: $b(\text{HCl}) = 0,1$ моль/кг. Рассчитывают молярную концентрацию по формуле:

$$b_{(X)} = n_{(X)} / m_{(p-ль)} = m_{(X)} / M_{(X)} \times m_{(p-ль)}$$

где $m_{(p-ль)}$ — масса растворителя, кг.

В химии широко используют понятие эквивалента и фактора эквивалентности.

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону, или в данной обменной реакции между солями — единице заряда.

Объемную долю $\phi_{(X)}$ выражают в долях единицы или в процентах, ее рассчитывают по формуле:

$$\phi_{(X)} = V_{(X)} / V_{(p-p)}$$

где $V_{(X)}$ — объем данного компонента X раствора;

$V_{(p-p)}$ — общий объем растворителя.

Титр раствора обозначают $T_{(X)}$, единица измерения — кг/см³, г/см³, г/мл. Титр раствора можно рассчитать по формуле:

$$T_{(X)} = m_{(X)} / V_{(p-p)}$$

где $m_{(X)}$ — масса вещества, обычно г; $V_{(p-p)}$ — объем раствора, мл.

13а

13. Термодинамика процесса растворения

Согласно второму началу термодинамики при p , $T = \text{const}$ вещества самопроизвольно могут растворяться в каком-либо растворителе, если в результате этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается, т. е.

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0.$$

Величину ΔH называют энтальпийным фактором, а величину $T\Delta S$ — энтропийным фактором растворения.

При растворении жидких и твердых веществ энтропия системы обычно возрастает ($\Delta S > 0$), так как растворяемые вещества из более упорядоченного состояния переходят в менее упорядоченное. Вклад энтропийного фактора, способствующий увеличению растворимости, особенно заметен при повышенных температурах, потому что в этом случае множитель T велик и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ также велико, соответственно возрастает убыль энергии Гиббса.

При растворении газов в жидкости энтропия системы обычно уменьшается ($\Delta S < 0$), так как растворяемое вещество из менее упорядоченного состояния (большого объема) переходит в более упорядоченное (малый объем). Снижение температуры благоприятствует растворению газов, потому что в этом случае множитель T мал и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ будет тем меньше, а убыль энергии Гиббса тем больше, чем ниже значение T .

В процессе образования раствора энтальпия системы также может как увеличиваться (NaCl), так и уменьшаться (KOH). Изменение энтальпии процесса растворения нужно рассматривать в соответствии с законом Гесса как алгебраическую сумму эндо- и экзотермических вкладов всех процессов, сопровождающих процесс растворения. Это эндотермические эффекты разрушения кристаллической решетки веществ, разрыва связи молекул, разрушения исходной структуры рас-

14а

14. Растворимость

Если растворимое вещество контактирует с растворителем, процесс образования раствора во многих случаях идет самопроизвольно до тех пор, пока не достигается некоторая предельная концентрация (наступает насыщение). Это происходит при достижении равновесия, когда энтальпийный и энтропийный факторы сравниваются, т. е. $\Delta H = T\Delta S$.

Например, при внесении кристаллов в жидкость с поверхности кристалла в раствор переходят молекулы или ионы. Вследствие диффузии частицы равномерно распределяются по всему объему растворителя. Растворение идет до насыщения.

Раствор, содержащий при данной температуре максимальное количество растворенного вещества и находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется насыщенным.

Перенасыщенный раствор — раствор, концентрация которого выше, чем в насыщенном.

Раствор с меньшей концентрацией, чем насыщенный, называют **ненасыщенным**.

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе называется **растворимостью**. Численно растворимость вещества равна концентрации его насыщенного раствора.

Растворимость может быть выражена в тех же единицах, что и концентрация, например через количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л насыщенного раствора, моль/л, или через массу растворенного вещества в 100 г насыщенного раствора. Единицей растворимости является грамм на 100 г растворителя. Соответствующая величина называется коэффициентом растворимости.

Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры, давления, присутствия в растворе других веществ.

15а

15. Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри—Дальтона и Сеченова

Растворение газов в жидкостях почти всегда сопровождается выделением теплоты. Поэтому растворимость газов с повышением температуры согласно принципу Ле Шателье понижается. Эту закономерность часто используют для удаления растворенных газов из воды (например CO_2) кипячением. Иногда растворение газа сопровождается поглощением теплоты (например, растворение благородных газов в некоторых органических растворителях). В этом случае повышение температуры увеличивает растворимость газа.

Газ не растворяется в жидкости беспределно. При некоторой концентрации газа X устанавливается равновесие:

$$X_{(г)} \rightleftharpoons X_{(р)}.$$

При растворении газа в жидкости происходит значительное уменьшение объема системы. Поэтому повышение давления согласно принципу Ле Шателье должно приводить к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению растворимости газа. Если газ малорастворим в данной жидкости и давление невелико, то растворимость газа пропорциональна его давлению. Эта зависимость выражается законом Генри (1803г.): **количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа.**

Закон Генри может быть записан в следующей форме:

$$c_{(X)} = K_{r(X)} \times p_{(X)},$$

где $c_{(X)}$ — концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л;
 $p_{(X)}$ — давление газа X над раствором, Па;
 $K_{r(X)}$ — постоянная Генри для газа X , моль \times л $^{-1}\times$ Па $^{-1}$.

16а

16. Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах

Диффузия играет важную роль в биологических системах. Прежде всего перемещение питательных веществ и продуктов обмена в тканевых жидкостях происходит посредством диффузии. Кроме того, во многих случаях скорость физико-химических процессов в живых организмах определяется скоростью диффузии реагирующих веществ, так как диффузия реагентов, как правило, является наиболее медленной стадией процесса, в то время как биохимические реакции при участии ферментов протекают очень быстро.

Всякая живая клетка окружена мембраной, которая служит для защиты и регуляции внутриклеточной среды. Вещества проходят через мембраны по двум основным механизмам: путем обычной диффузии (пассивный транспорт) и энергетически активированного переноса (активный транспорт).

Внутренний слой мембраны состоит из углеводородных цепей. Поэтому многие небольшие нейтральные молекулы и неполярные молекулы НМС растворимы в этом слое и могут проходить через мембрану путем обычной диффузии по градиенту концентрации. Такой транспорт веществ называется пассивным.

Диффузия играет большую роль в процессе насыщения крови кислородом в легких. Вследствие большой разветвленности поверхность альвеол легких велика ($\sim 80 \text{ м}^2$), поэтому кислород активно растворяется в плазме и попадает в эритроциты. Венозная кровь обеднена кислородом — концентрация кислорода в венозной крови стремится к нулю. Следовательно, градиент концентрации кислорода между атмосферой и кровью, поступающей в легкие, высокий, что приводит к активному поглощению (по закону Фика).

146 **Влияние на растворимость природы компонентов**

Способность веществ растворяться определяется характером сил взаимодействия между молекулами компонентов раствора X_1 и X_2 ; растворитель — растворитель ($X_1 - X_1$), растворенное вещество — растворенное вещество ($X_2 - X_2$), растворитель — растворенное вещество ($X_1 - X_2$) (точки обозначают молекулярную связь).

Растворимость веществ колеблется в широких пределах. В примерах приведена растворимость различных солей в одном и том же растворителе (воде) и растворимость одного и того же вещества (AgNO_3) в различных растворителях.

Вещества с ионным типом связи и вещества, состоящие из полярных молекул, лучше растворяются в полярных растворителях, таких как вода, спирты. Эти растворители характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью.

Высокая растворимость веществ довольно часто обусловлена образованием межмолекулярных, в частности водородных, связей. Так, неограниченная взаимная растворимость воды и спирта объясняется образованием водородных связей между молекулами воды и спирта, а растворение кристаллов AgCl в водном растворе аммиака объясняется образованием химической донорно-акцепторной связи иона серебра с молекулами аммиака (AgCl в воде практически нерастворим). По этой же причине в пиридине — растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью — обнаруживается очень высокая растворимость.

Так как растворимость характеризует истинное равновесие, влияние внешних условий на это состояние (давления, температуры) можно качественно оценить, воспользовавшись принципом Ле Шателье. Подобные оценки необходимы в практике глубоководных погружений, при работе в горячих цехах и т. п.

166 Перенос веществ из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией против градиента называется активным транспортом. Такой процесс не может идти самопроизвольно и требует энергетических затрат. Источником энергии является экзозоническая реакция гидролиза биоэнергетического соединения — аденозинтрифосфата (АТФ).

Устойчивое стационарное распределение концентраций ионов K внутри и вне клетки достигается, когда поток ионов K через мембрану внутрь клетки становится равным потоку ионов K из клетки, возникающему вследствие пассивной диффузии. Аналогично достигается распределение (ионный гомеостаз) и для ионов Na только активный транспорт и компенсирующая пассивная диффузия ионов направлены противоположно соответствующим потокам ионов K .

Процесс диффузии находит широкое применение в медицине. Так, например, метод диализа, основанный на избирательности диффузии низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану вдоль градиента концентрации, используется в клинической практике при создании аппарата «искусственная почка». Частицы ВМС не проходят через полупроницаемую мембрану, поэтому биологические жидкости (например, плазму крови) можно методом диализа очистить от вредных низкомолекулярных веществ — «шлаков» (мочевина, мочевой кислоты, билирубина, аминов, избытка ионов K), накапливающихся при различных заболеваниях. При очистке кровь больного, отведенная из вены, поступает в специальные камеры с полупроницаемыми мембранами, через которые НМС могут диффундировать и удаляться из плазмы.

При ряде воспалительных заболеваний происходит деструкция белков, и в плазме крови наряду с НМС имеются фрагменты белка (пептиды и полипептиды), которые также необходимо удалять.

136 творителя и экзотермические эффекты образования различных продуктов взаимодействия, в том числе сольватов.

Для простоты изложения приращение энthalпии растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ можно представить как разность энергии $E_{\text{кр}}$, затрачиваемой на разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества, и энергии $E_{\text{сол}}$, выделяющейся при сольватации частиц растворенного вещества молекулами растворителя. Иначе говоря, изменение энthalпии представляет собой алгебраическую сумму изменения энthalпии $\Delta H_{\text{кр}}$ в результате разрушения кристаллической решетки и изменения энthalпии $\Delta H_{\text{сол}}$ за счет сольватации частицами растворителя:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{кр}} + \Delta H_{\text{сол}}$$

где $\Delta H_{\text{раств}}$ — изменение энthalпии при растворении. Однако растворение благородных газов в органических растворителях нередко сопровождается поглощением теплоты, например гелия и неона в ацетоне, бензоле, этаноле, циклогексане.

При растворении твердых веществ с молекулярной кристаллической структурой и жидкой молекулярной структурой связи не очень прочные, и поэтому обычно $\Delta H_{\text{сол}} > \Delta H_{\text{кр}}$. Это приводит к тому, что растворение, например, спиртов и сахаров представляет собой экзотермический процесс ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$).

При растворении твердых веществ с ионной решеткой соотношение энергий $E_{\text{кр}}$ и $E_{\text{сол}}$ могут быть различным. Однако в большинстве случаев энергия, выделяемая при сольватации ионов, не компенсирует энергию, затрачиваемую на разрушение кристаллической решетки, следовательно, и процесс растворения является эндотермическим.

Таким образом, термодинамические данные позволяют прогнозировать самопроизвольное растворение различных веществ на основе первого и второго начал термодинамики.

156 Константа Генри зависит от природы газа, растворителя и температуры.

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем.

Закон Генри является частным случаем общего закона Дальтона. Если речь идет о растворении не одного газообразного вещества, а смеси газов, то растворимость каждого компонента подчиняется закону Дальтона: **растворимость каждого из компонентов газовой смеси при постоянной температуре пропорциональна парциальному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и индивидуальности других компонентов.**

Иначе говоря, в случае растворения смеси газов в жидкости в математическое выражение закона Генри вместо $p_{\text{ж}}$ подставляют парциальное давление p_i данного компонента.

Под парциальным давлением компонента понимают долю давления компонента от общего давления газовой смеси:

$$p_i / p_{\text{общ}}$$

Парциальное давление компонента рассчитывают по формуле

$$p_i = p_{\text{общ}} \times (X_i),$$

где p_i — парциальное давление компонента X_i ;

$p_{\text{общ}}$ — общее давление газовой смеси;

X_i — молярная доля i -ого компонента.

Изучая растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов, русский врач-физиолог И. М. Сеченов (1829—1905) установил следующую закономерность (закон Сеченова): растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается; происходит высаливание газов.

17a 17. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов

Прямым следствием понижения давления пара над раствором является изменение температуры замерзания ΔT_3 и температуры кипения растворов ΔT_k по сравнению со значениями этих величин для чистого растворителя. Соотношения между этими величинами также вытекают из второго начала термодинамики.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению (так, при 101,3 кПа температура кипения воды равна 100 °С). Температурой замерзания (кристаллизации) жидкости является температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению пара над твердой фазой. Если обозначить температуры замерзания и кипения раствора T_3 и T_k , а эти же величины для растворителя T_3' и T_k' , то получим:

$$\Delta T_k = T_k - T_k' > 0,$$

$$\Delta T_3 = T_3 - T_3' > 0.$$

Эффекты повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов качественно могут быть объяснены с помощью принципа Ле Шателье.

Действительно, если в равновесную систему «жидкость — пар» (например, $H_2O_{(ж)} - H_2O_{(г)}$), ввести растворимое нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором уменьшится. Чтобы компенсировать понижение давления пара и достигнуть прежнего равновесного состояния, раствор нужно нагреть до более высокой температуры (больше 373 К), так как процесс эндотермический.

Пусть имеется равновесная система «твердая фаза — жидкость», например $H_2O_{(т)} > H_2O_{(ж)}$, при 273 К. Если растворить в жидкой фазе некоторое количество не-

18a 18. Осмотическое давление

Осмозом называется преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузия) через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Необходимым условием возникновения осмоса является наличие растворителя и раствора или двух растворов различной концентрации, разделенных полупроницаемой мембраной.

С точки зрения термодинамики движущей силой осмоса является стремление системы к выравниванию концентраций, так как при этом энтропия системы возрастает, поскольку система переходит в менее упорядоченное состояние, энергия Гиббса системы соответственно уменьшается, химические потенциалы выравниваются. Поэтому осмос — самопроизвольный процесс.

Иллюстрацией, поясняющей связь механизма осмоса с изменением давления пара над раствором, может служить простой опыт. Если в закрытый стеклянный сосуд поместить стакан с чистым растворителем и стакан с раствором какого-либо нелетучего вещества (уровни жидкостей в сосудах одинаковы), то через некоторое время уровень жидкости в первом стакане понизится, а уровень раствора во втором стакане повысится. В этом случае происходит переход растворителя из первого стакана во второй стакан, что обусловлено (по закону Рауля) более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над чистым растворителем.

Таким образом, воздушное пространство между растворителем и раствором выполняет роль полупроницаемой мембраны.

Наполним сосуд с полупроницаемыми стенками водным раствором глюкозы и поместим в другой сосуд с водой так, чтобы уровни жидкостей в этих сосудах совпали. В результате осмоса объем раствора в первом

19a 19. Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах

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.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются изотоническими. Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является гипертоническим по отношению к второму, а второй — гипотоническим по отношению к первому. При помещении клеток в изотонический раствор они сохраняют свой размер и нормально функционируют.

При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называется лизисом, в случае эритроцитов этот процесс называется гемолизом. Кровь с клеточным содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется лаковой кровью.

При помещении клеток в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор, и наблюдается сморщивание (высушивание) клеток. Это явление называется плазмолизом.

Биологические жидкости человека (кровь, лимфа, тканевые жидкости) представляют собой водные растворы

20a 20. Степень диссоциации (ионизации). Сила электролитов

Электролиты, которые практически полностью диссоциируют на ионы (ионизируются), называются сильными, а электролиты, которые не полностью ионизируются, — слабыми.

В растворе слабых электролитов наряду с ионами существуют неионизированные молекулы. Именно неполной ионизацией С. Аррениус объяснил, почему изотонический коэффициент растворов слабых электролитов не равен целому числу.

Для количественной характеристики полноты диссоциации введено понятие степени диссоциации (ионизации).

Степенью диссоциации (ионизации) электролита называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу его молекул, введенных в раствор.

Иначе говоря, α_n — доля молекул электролита, распавшихся на ионы. Степень диссоциации α_n выражается в процентах или долях единицы:

$$\alpha_n = N_n / N_p,$$

где N_n — число молекул электролита, распавшихся на ионы;

N_p — число молекул электролита, введенных в раствор (растворенных).

Так, для $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 0,1 моль/л, степень диссоциации $\alpha_n = 0,013$ (или 1,3%).

По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ($\alpha_n > 30\%$) и слабые ($\alpha_n < 3\%$). В промежутке электролиты считаются средней силы.

К сильным электролитам относят почти все соли. Из наиболее важных кислот и оснований к ним принадлежат H_2SO_4 , HCl, HBr, HI, HNO_3 , NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$. К слабым электролитам принадлежит большинство

186 сосуде увеличивается и уровень жидкости в этом сосуде постепенно повышается. При этом создается препятствующее осмосу дополнительное гидростатическое давление.

Гидростатическое давление столба жидкости при осмотическом равновесии определяет осмотическое давление раствора.

Осмотическим давлением называется величина, измеряемая минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Законы осмотического давления.

Вант-Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчета осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$\pi = c_{(X)}RT,$$

где π — осмотическое давление, кПа;
 $c_{(X)}$ — молярная концентрация, моль/л;
 R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кПа — л/(моль — К);
 T — абсолютная температура, К.

Хотя закон Вант-Гоффа был установлен на основе экспериментальных данных, он может быть выведен из условий термодинамического равновесия при $\Delta G = 0$. Поэтому этот закон следует рассматривать как следствие второго начала термодинамики.

Выражение в вышеуказанной форме аналогично уравнению Клапейрона—Менделеева для идеальных газов, однако эти уравнения описывают разные процессы.

206 органических кислот, а также некоторые неорганические соединения — H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SO_3 , $HClO$, H_2O , H_3BO_3 , Hg_2Cl_2 , $Fe(SCN)_3$.

Экспериментально α_n определяют, измеряя отклонение коллигативных свойств растворов электролитов от теоретических значений для идеальных растворов. Например, криоскопическим методом определяют изотонический коэффициент i , а затем рассчитывают степень диссоциации α_n . Для сильных электролитов степень диссоциации является кажущейся, так как они диссоциируют на ионы практически полностью. Отклонение изотонического коэффициента i от целочисленных значений объясняется для них не присутствием в растворе недиссоциированных молекул, а другими причинами.

Диссоциация сопровождается выделением или поглощением теплоты. Следовательно, степень диссоциации должна зависеть от температуры. Влияние температуры можно оценить по принципу Ле Шателье. Если электролитическая диссоциация протекает с поглощением теплоты, то с повышением температуры α_n увеличивается, если с выделением теплоты, то α_n уменьшается.

На степень электролитической диссоциации влияет концентрация раствора.

При разбавлении раствора степень диссоциации значительно возрастает. В связи с этим указанная классификация силы электролитов по степени диссоциации α_n справедлива только для растворов с концентрацией порядка 0,1 моль/л.

Если рассматривать электролитическую диссоциацию как равновесный обратимый процесс, то в соответствии с принципом Ле Шателье разбавление водой увеличивает число диссоциированных молекул, т. е. степень диссоциации возрастает.

На степень диссоциации слабых электролитов влияет и добавление одноименных ионов. Так, введение в равновесную систему несильного электролита увеличивает концентрацию ионов, что в соответствии с принципом Ле Шателье приводит к значительному сдвигу равновесия диссоциации влево, т. е. к уменьшению степени диссоциации. Таким образом, добавление к раствору слабого электролита одноименных ионов уменьшает степень его диссоциации.

176 летучего вещества (нерастворимого в твердой фазе), то концентрация молекул воды в жидкой фазе уменьшится. В соответствии с принципом Ле Шателье начнет идти процесс, увеличивающий количество воды в жидкой фазе, — плавление льда. Для установления нового равновесия раствор необходимо охладить, т. е. понизить температуру, так как процесс экзотермический.

По закону Рауля для разбавленных растворов понижение давления пара пропорционально концентрации раствора. Следовательно, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания таких растворов должно возрастать с увеличением их концентрации.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил: **повышение температуры кипения ΔT_k и понижение температуры замерзания ΔT_3 разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации раствора:**

$$\Delta T_k = K_3 b_{(X)},$$

$$\Delta T_3 = K_2 b_{(X)},$$

где $b_{(X)}$ — молярная концентрация, моль/кг;
 K_3 и K_2 — коэффициенты пропорциональности, $kg \times K \times mоль^{-1}$, которые называются соответственно эбулиометрической и криометрической константами. Физический смысл констант K_3 и K_2 становится ясен, если принять $b(X) = 1$. Тогда $K_3 = \Delta T_k$, а $K_2 = \Delta T_3$. Иначе говоря, эбулиометрическая константа численно равна повышению температуры кипения одномолярного раствора, а константа криометрическая — понижению температуры замерзания одномолярного раствора.

Эбулиометрические и криометрические константы зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества (идеальные растворы).

196 низкомолекулярных соединений — $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, высокомолекулярных соединений — белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и ферментных элементов — эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов. Их суммарным действием определяется осмотическое давление биологических жидкостей.

Осмотическое давление крови человека при 310 °K (37 °C) составляет 780 кПа (7,7 атм). Такое же давление создает и 0,9%-ный водный раствор $NaCl$ (0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен с кровью (физиологический раствор). Однако в крови кроме ионов Na и Cl имеются и другие ионы, а также BMC и ферментные элементы. Поэтому в медицинских целях более правильно использовать растворы, содержащие те же компоненты и в том же количестве, что и входящие в состав крови. Эти растворы применяют в качестве кровезаменителей в хирургии.

Человеческий организм, помимо осмотического давления, характеризуется постоянством (гомеостазом) и других физико-химических показателей крови например кислотности. Допустимые колебания осмотического давления крови весьма незначительны и даже при тяжелой патологии не превышают нескольких десятков кПа.

При различных процедурах в кровь человека и животных в больших количествах можно вводить только изотонические растворы.

При больших потерях крови (например, после тяжелых операций, травм) больным вводят по несколько литров изотонического раствора для возмещения потери жидкости с кровью.

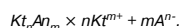
Явление осмоса широко используют в медицинской практике. Так, в хирургии применяют гипертонические повязки (марлю, смоченную в гипертоническом 10%-ном растворе $NaCl$), которые вводят в гнойные раны.

По закону осмоса ток жидкости раны через марлю направляется наружу, в результате чего рана постоянно очищается от гноя, микроорганизмов и продуктов распада.

21а 21. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Теория растворов сильных электролитов

Количественно электролитическую диссоциацию как равновесный обратимый процесс можно охарактеризовать константой диссоциации (ионизации), определяемой законом действующих масс.

Закон действующих масс, строго говоря, применим к обратимым реакциям, т. е. к растворам слабых электролитов. Так, например, диссоциацию электролита $Kt_n A_n m$ можно представить в виде равновесного процесса:



Согласно закону действующих масс константу равновесия записывают следующим образом:

$$K_d = (K^{m+})^n (A^{n-})^m / (Kt_n A_n m)$$

где (K^{m+}) и (A^{n-}) — молярные равновесные концентрации ионов электролита;

$(Kt_n A_n m)$ — молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита;

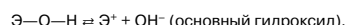
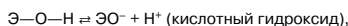
K_d — константа равновесия, называемая константой диссоциации.

Данное уравнение справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов уравнение нужно видоизменить.

Чем больше константа диссоциации K_d , тем сильнее диссоциирует электролит. В отличие от степени диссоциации K_d зависит только от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации раствора. Таким образом, и константа, и степень электролитической диссоциации — количественные ха-

22а 22. Теория кислот и оснований

Многие электролиты, в частности гидроксиды различных элементов Э, проявляют свойства кислот или оснований. Диссоциация гидроксида ЭОН может протекать по двум типам:



Разрыв может происходить по обоим связям группы Э—О—Н.

Как известно, полярность и прочность связей зависят от разности электроотрицательностей элементов, размера и эффективного заряда атомов. Если энергия разрыва связи О—Н значительно меньше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация гидроксида протекает по кислотному типу. Если же, наоборот, энергия разрыва связи О—Н значительно больше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация протекает по основному типу.

В гидроксидах щелочных и щелочно-земельных металлов, а также переходных металлов в низких степенях окисления прочность связи Э—О относительно мала, кислород более прочно связан с водородом, и диссоциация Э—О—Н идет преимущественно по основному типу, т. е. с отщеплением гидроксидиона. Это связано с тем, что ионы таких элементов имеют довольно большие размеры и малый эффективный заряд, т. е. они обладают слабой поляризующей способностью.

С возрастанием степени окисления увеличивается поляризующее действие атома Э (увеличение удельного заряда), кислород более прочно связан с элементом Э, и диссоциация Э—О—Н протекает преимущественно по кислотному типу, т. е. отщепляется водород-ион. Последнее связано с перераспределением электрон-

23а 23. Буферные системы крови. Плазма крови

Большое значение буферные системы имеют в поддержании кислотно-основного равновесия организмов. Внутриклеточные и внеклеточные жидкости всех живых организмов характеризуются постоянным значением pH, которое поддерживается с помощью буферных систем. Значение pH большей части внутриклеточных жидкостей находится в интервале от 6,8 до 7,8.

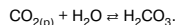
Кислотно-основное равновесие CO_2 -равновесия в крови человека обеспечивается водород-карбонатной, фосфатной и белковой буферными системами.

Нормальное значение pH плазмы крови составляет $7,40 \pm 0,05$. Этому соответствует интервал значений активной кислотности от $3,7$ до $4,0 \times 10^{-8}$ моль/л. Так как в крови присутствуют различные электролиты (HCO_3^- , H_2CO_3 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), белки, аминокислоты, это означает, что они диссоциируют в такой степени, чтобы активность $\alpha(\text{H}^+)$ находилась в указанном интервале.

В связи с тем что содержание неорганических и органических веществ в плазме и клетках крови неодинаково, целесообразно рассмотреть эти составляющие крови отдельно.

Плазма крови

Водород-карбонатная буферная система $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ состоит из угольной кислоты H_2CO_3 и сопряженного основания HCO_3^- . Это наиболее важная буферная система крови. Одним из компонентов — угольная кислота H_2CO_3 — образуется при взаимодействии растворенного в плазме CO_2 с водой:



где $\text{CO}_{2(\text{p})}$ — концентрация растворенного CO_2 . Константа равновесия этой реакции:

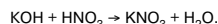
$$K = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2]$$

24а 24. Реакции нейтрализации

Реакциями нейтрализации называются обменные реакции взаимодействия кислот и оснований, в результате которых образуются соль и вода.

Рассмотрим различные типы реакций нейтрализации.

1. Нейтрализация сильного основания сильной кислотой:

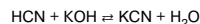


Молекулярно-ионное уравнение такой реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

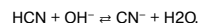
и отрицательное значение энергии Гиббса ΔG° показывают, что равновесие практически смещено в сторону образования воды.

Общим случаем реакции нейтрализации является взаимодействие кислот и оснований, различающихся по силе (степени диссоциации). Эти реакции не доходят до конца вследствие протекания обратной реакции гидролиза соли.

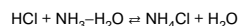
2. Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием:



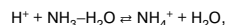
или в молекулярно-ионном виде:



В данном случае реакция нейтрализации обратима. Обратима и реакция нейтрализации слабого основания сильной кислотой:



или в молекулярно-ионном виде:



226 ной плотности у атома кислорода. В результате связь $\text{O}=\text{O}$ становится прочнее, а связь $\text{O}-\text{H}$ — слабее.

В настоящее время не существует однозначного определения понятий кислоты и основания, которое в равной мере можно было бы использовать для характеристики кислотно-основных взаимодействий в любых растворах.

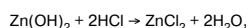
Для характеристики многих электролитов в водных растворах и в настоящее время можно использовать понятия кислоты, основания, данные Аррениусом:

- 1) кислотой называется электролит, диссоциирующий в растворах с образованием водород-ионов H^+ ;
- 2) основанием называется электролит, диссоциирующий в растворах с образованием гидроксид-ионов OH^- ;
- 3) амфолитом (амфотерным гидроксидом) называется электролит, диссоциирующий в растворе с образованием как водород-ионов, так и гидроксид-ионов.

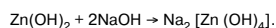
К амфолитам относят гидроксиды цинка, алюминия, хрома и других амфотерных элементов, а также аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты.

Применение принципа Ле Шателье к цепочке кислотно-основных равновесий показывает, что с увеличением в системе концентрации гидроксид-ионов OH^- возрастает вероятность диссоциации по кислотному типу. Увеличение в системе концентрации водород-ионов H^+ приводит к преимущественной диссоциации по основному типу. Это означает, что в кислой среде амфолит проявляет основную, а в щелочной среде — кислотный характер.

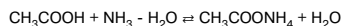
Например, гидроксид цинка при взаимодействии с кислотами ведет себя как основание:



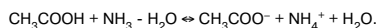
а при взаимодействии с щелочами — как кислота:



246 а также — слабого основания слабой кислотой:



или в молекулярно-ионном виде:



В данных системах равновесие сильно смещено вправо, так как вода значительно более слабый электролит, чем синильная кислота, аммиак и уксусная кислота.

Реакции нейтрализации лежат в основе метода нейтрализации. Этот метод используют в клинических лабораториях для определения кислотности желудочного сока, буферной емкости плазмы крови. В фармакологии его применяют для количественного анализа неорганических кислот (соляной, серной, борной) и органических кислот (уксусной, бензойной, винной, лимонной, салициловой). В биофармацевтических исследованиях методом нейтрализации определяют pK_a кислот и pK_b оснований, так как по значению этих величин можно прогнозировать способность лекарственных препаратов проходить через биологические мембраны.

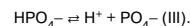
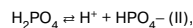
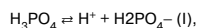
Применяют кислотно-основное титрование для определения pK_a аминокислот и pK_b диссоциирующих групп, входящих в белки. По кривым титрования белков, полученным при двух различных температурах, можно определить число карбоксильных, имидазольных и других групп. Титрование аминокислот и белков дает возможность определить их изоэлектрические точки.

Под гидролизом понимают реакцию разложения вещества водой.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и т. д. В неорганической химии чаще всего встречаются с гидролизом солей.

216 рактеристики диссоциации. Естественно, что между ними существует связь.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Например, диссоциация фосфорной кислоты происходит в три ступени:



Аналогично для многокислотных оснований (например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) — диссоциация проходит в две ступени.

Ступенчатая диссоциация характеризуется тем, что распад электролита на каждой последующей ступени происходит в меньшей степени, чем на предыдущей. Такой характер изменения констант диссоциации можно объяснить электростатическим притяжением на основе закона Кулона. Энергия ионизации минимальна, когда ион отрывается от нейтральной молекулы электролита. Отрыв иона на каждой следующей ступени диссоциации требует возрастающей энергии, так как удаление иона происходит от частицы, заряд которой на последующих ступенях становится больше.

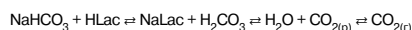
Практически полная диссоциация сильных электролитов на ионы вне зависимости от концентрации их растворов подтверждается физическими и физико-химическими методами исследования. Так, значения теплоты нейтрализации всех сильных кислот сильными основаниями в разбавленных растворах практически одинаковы. Независимо от природы кислоты и основания получают одинаковое значение $\Delta H = -56,5$ кДж/моль. Этот факт — наглядное доказательство полной диссоциации разбавленных растворов кислот и оснований. Во всех случаях общим, протекающим при нейтрализации процессом является соединение ионов в молекулы воды.

236 Между CO_2 в альвеолах и водород-карбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается цепочка равновесий.

Водород-карбонатная буферная система действует как эффективный физиологический буферный раствор вблизи $\text{pH} 7,4$.

При поступлении в кровь кислот — доноров H^+ равновесие в цепочке по принципу Ле Шателье смещается влево в результате того, что ионы HCO_3^- связывают ионы H^+ в молекулы H_2CO_3 . При этом концентрация H_2CO_3 повышается, а концентрация ионов HCO_3^- понижается. Повышение концентрации H_2CO_3 приводит к смещению равновесия влево, (принцип Ле Шателье). Это вызывает распад H_2CO_3 и увеличение концентрации CO_2 растворенного в плазме. В результате смещается равновесие влево и повышается давление CO_2 в легких. Избыток CO_2 выводится из организма.

В результате водород-карбонатная система крови быстро приходит в равновесие с CO_2 в альвеолах и эффективно обеспечивает поддержание постоянства pH плазмы крови.



Таким образом, поддерживается нормальное значение pH крови при слабо выраженном сдвиге pH , обусловленном ацидозом.

В замкнутых помещениях часто испытывают удушье (нехватку кислорода), учащение дыхания. Однако удушье связано не столько с недостатком кислорода, сколько с избытком CO_2 .

Избыток CO_2 в атмосфере согласно закону Генри приводит к дополнительному растворению CO_2 в крови. А это приводит к понижению pH крови, т. е. к ацидозу.

Водород-карбонатная буферная система наиболее быстро отзывается на изменение pH крови. Ее буферная емкость по кислоте составляет $B = 40$ ммоль/л плазмы крови, а буферная емкость по щелочи значительно меньше и равна примерно $B_{\text{щ}} = 1-2$ ммоль/л плазмы крови.

25а

25. Гидролиз соли

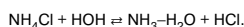
Гидролиз соли — это взаимодействие соли с молекулами воды, приводящее к образованию малодиссоциированных соединений.

Процесс гидролиза заключается в переходе протона от молекулы воды к данному иону ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) или от данного иона, в том числе от гидратированного катиона металла, к молекуле воды.

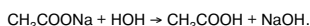
В зависимости от природы соли вода выступает либо как кислота, либо как основание, а соль является соответственно сопряженным основанием или сопряженной кислотой.

Возможны четыре варианта гидролиза в зависимости от типа соли.

1. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием:

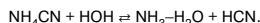


2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой:



3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Цианид аммония гидролизуется по реакции:



4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием.

NaCl , KNO_3 гидролизу не подвергаются. Механизм гидролиза солей заключается в поляризованном взаимодействии ионов соли с их гидратной оболочкой. Чем сильнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз.

Все рассмотренные случаи гидролиза касались солей, образованных одноокислотными основаниями и одно-

26а 26. Реакция осаждения и растворения

К обменным реакциям, протекающим в растворе электролитов, относятся реакции осаждения и растворения. Реакции осаждения сопровождаются выпадением осадков.

Реакции, сопровождающиеся растворением осадков, называются реакциями растворения.

Широко используют системы, состоящие из осадка труднорастворимого электролита и насыщенного раствора над ним. В таких системах между насыщенным раствором и осадком устанавливается динамическое равновесие. Вследствие низкой растворимости концентрация труднорастворимого электролита в растворе очень мала, поэтому можно считать, что в растворе он полностью диссоциирован. Иначе говоря, динамическое равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой фазой вещества и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе AgCl имеет место равновесие:



Концентрация твердой фазы AgCl как величина постоянная из выражения для константы равновесия исключается. Вследствие этого константа равновесия определяется только произведением концентраций ионов в растворе и называется константой или произведением растворимости. В общем случае для электролита K_lA_m константа растворимости определяется стехиометрическим произведением концентраций ионов:

$$K_{пр} = [\text{K}^{m+}]^l [\text{A}^{n-}]^m.$$

Эта величина характеризует растворимость электролита при постоянной температуре в отсутствие постоянных веществ.

27а 27. Окислительно-восстановительные реакции

Одним из основных понятий неорганической химии является понятие о степени окисления (СО).

Степень окисления элемента в соединении называется формальный заряд атома элемента, вычисленный из предположения, что валентные электроны переходят к атомам с большей относительной электроотрицательностью (ОЭО) и все связи в молекуле соединения являются ионными.

Степень окисления элемента Э указывают сверху над символом элемента со знаком «+» или «-» перед цифрой.

Степень окисления ионов, реально существующих в растворе или кристаллах, совпадает с их зарядовым числом и обозначается аналогично со знаком «+» или «-» после цифры, например Cl^- , Ca^{2+} .

Применяют также метод Штока обозначения степени окисления римскими цифрами после символа элемента: Mn (VII) , Fe (III) .

Вопрос о знаке степени окисления атомов в молекуле решается на основании сопоставления электроотрицательностей связанных между собой атомов, которые образуют молекулу. При этом атом с меньшей электроотрицательностью имеет положительную степень окисления, а с большей электроотрицательностью — отрицательную.

Следует отметить, что нельзя отождествлять степень окисления с валентностью элемента. Валентность, определяемая как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, не может равняться нулю и не имеет знака «+» или «-». Степень окисления может иметь как положительное, так и отрицательное значение, а также принимать нулевое и да-

28а 28. Окислители и восстановители

Для прогноза продуктов и направления окислительно-восстановительных реакций полезно помнить, что типичными окислителями являются простые вещества, атомы которых имеют большую ОЭО > 3,0 (элементы VIA- и VIIA-групп). Из них наиболее сильные окислители фтор (ОЭО = 4,0), кислород (ОЭО = 3,0), хлор (ОЭО = 3,5). К важным окислителям относятся PbO_2 , KMnO_4 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO , HClO_2 , KClO_4 , NaBiO_3 , H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (конц.), Na_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KClO_3 , H_2O_2 и другие вещества, которые содержат атомы с высшей или высокой СО.

К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы которых имеют малую ОЭО < 1,5 (металлы IA- и IIA-групп и некоторые другие металлы). К важным восстановителям относятся H_2S , NH_3 , HI , KI , SnCl_2 , FeSO_4 , C , H_2 , CO , H_2SO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и другие вещества, которые содержат атомы с низкими СО.

Вещества, содержащие атомы в максимальной и минимальной степенях окисления, могут быть соответственно только окислителями, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , PbO_2 , HClO_4 или только восстановителями, например NH_3 , H_2S , HI .

Вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, способны как повышать, так и понижать степень окисления, т. е. могут быть как восстановителями (при действии более активного, чем они, окислителя), так и окислителями (при действии более активного, чем они, восстановителя). Такие вещества проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций можно применять два метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций). Более правильное представление об окислительно-восстановительных процессах в растворах

266 Постоянство $K_{пр}$ не означает постоянства концентраций отдельных ионов в растворе. Так, можно увеличить концентрацию ионов Ag в насыщенном растворе AgCl, добавив, например, AgNO₃, при этом равновесие по принципу Ле Шателье сместится влево, что приведет к увеличению скорости осаждения ионов. Через некоторое время скорости растворения AgCl и осаждения ионов Ag и Cl сравняются. Вновь установившееся равновесие будет, как и прежде, характеризоваться величиной $K_{пр}$ (AgCl), но равновесные концентрации ионов Ag и Cl изменятся.

Таким образом, на основе $K_{пр}$ можно прогнозировать образование и растворение осадков электролитов на основе двух правил.

1. Электролит выпадает в осадок, когда стехиометрическое произведение концентраций его ионов в растворе больше константы растворимости.

2. Осадок электролита растворяется, когда стехиометрическое произведение концентраций составляющих его ионов в растворе становится меньше константы растворимости.

Реакции осаждения лежат в основе метода осаждения, который применяется в количественном анализе фармацевтических препаратов. Метод осаждения используется в клиническом анализе хлоридов в моче, желудочном соке, крови, в санитарно-гигиенической практике — при анализе питьевой воды. Ученые считают, что различная растворимость природных соединений элементов в воде оказала большое влияние на их содержание в живых организмах. Между растворимостью соединений в воде и токсическим действием ионов ряда элементов имеется тесная взаимосвязь. Например, введение Al³⁺ в организм вследствие образования малорастворимого фосфата алюминия AlPO₄ приводит к рахиту.

286 дает ионно-электронный метод. С помощью этого метода прогнозируют изменения, которые претерпевают реально существующие в растворе ионы и молекулы.

Помимо прогнозирования продуктов реакции, ионные уравнения полуреакций необходимы для понимания окислительно-восстановительных процессов, протекающих при электролизе и в гальванических элементах. Этот метод отражает роль среды как участника процесса. И наконец, при использовании этого метода обязательно заранее знать все образующиеся вещества, так как многие из них получаются при составлении уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Следует иметь в виду, что хотя полуреакции отражают реальные процессы, идущие при окислительно-восстановительных реакциях, их нельзя отождествлять с реальными стадиями (механизмом) окислительно-восстановительных реакций.

На характер и направление окислительно-восстановительных реакций влияют многие факторы: природа реагирующих веществ, реакция среды, концентрация, температура, катализаторы.

Следует иметь в виду, что отрицательное значение не всегда приводит к однозначному решению о реальном протекании реакции в данном направлении, так как дополнительно необходимо учитывать кинетический фактор.

256 основными кислотами. Соли многоосновных кислот и многокислотных оснований гидролизуются ступенчато, образуя при этом кислые и основные соли.

Количественно гидролиз как КО-равновесие характеризуется степенью гидролиза и константой гидролиза.

Степень гидролиза измеряется отношением количества гидролизованного вещества к общему количеству растворенного вещества.

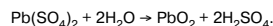
Степень гидролиза зависит от природы соли, ее концентрации и температуры. Согласно закону действующих масс степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора. Так, при концентрации Na₂CO₃ 0,001 моль/л степень гидролиза составляет 34%.

В общем случае справедливы следующие закономерности.

1. Гидролиз соли должен усиливаться с повышением температуры и разбавлением раствора.

2. При обратимом гидролизе в соответствии с принципом Ле Шателье процесс должен подавляться при подкислении (если эта соль образована сильной кислотой и слабым основанием, накапливаются ионы H) или при подщелачивании (если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, накапливаются ионы OH).

3. Гидролиз солей, в результате которого образуются малорастворимые или газообразные продукты, удаляющиеся из сферы реакции (принцип смещения равновесия), необратим. Например, гидролиз Pb(SO₄)₂ протекает полностью вследствие образования осадка PbO₂:



Гидролиз характерен для многих классов неорганических и органических соединений. Гидролиз неорганических соединений важен для оценки их токсичности. Гидролиз органических соединений применяют для получения ценных продуктов из древесины, жиров, эфиров и много, но особенно важную роль гидролиз играет в жизнедеятельности живых организмов.

276 же дробное значение. Так, в молекуле CO₂ степень окисления C равна +4, а в молекуле CH₄ степень окисления C равна -4. Валентность же углерода и в том, и в другом соединении равна IV.

Несмотря на указанные выше недостатки, использование понятия степени окисления удобно при классификации химических соединений и составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

При окислении элемента степень окисления увеличивается, иначе говоря, восстановитель при реакции повышает степень окисления.

Наоборот, при восстановлении элемента степень окисления понижается, т. е. при реакции окислитель уменьшает степень окисления.

Таким образом, можно дать и такую формулировку окислительно-восстановительных реакций: **окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.**

29а

29. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов

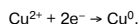
Окислительно-восстановительными реакциями называются химические процессы, сопровождающиеся переносом электронов от одних молекул или ионов к другим.

При окислительно-восстановительных реакциях протекают два взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление.

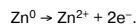
Окислением называется процесс потери электронов. Восстановлением — процесс присоединения электронов.

Вещества, атомы или ионы которых отдают электроны, называются восстановителями. Вещества, атомы или ионы которых присоединяют электроны (или оттягивают к себе общую пару электронов), называются окислителями.

В реакции цинка с CuSO_4 Cu_2^+ присоединяют электроны:



Атомы цинка отдают электроны:



Соответственно, CuSO_4 — окислитель, Zn — восстановитель.

Важными процессами в животных организмах являются реакции ферментативного окисления веществ-субстратов: углеводов, жиров, аминокислот. В результате этих процессов организмы получают большое количество энергии. Приблизительно 90% всей потребности взрослого мужчины в энергии покрывается за счет энергии, вырабатываемой в тканях при окислении углеводов и жиров. Остальную часть энергии — ~10% дает окислительное расщепление аминокислот.

30а

30. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики

Разработка современной модели атома и предсказание на ее основе свойств индивидуальных атомов — очень важное достижение квантовой механики. Однако в земных условиях редко встречаются изолированные атомы. Окружающие нас тела неживой и живой природы состоят из разнообразных молекул.

А. М. Бутлеров (1828—1886) создал теорию химического строения органических веществ (1861г.). С этого времени в химию начинают постепенно входить понятия «валентность» и «химическая связь».

Валентностью называется способность атома присоединять определенное число других атомов с образованием молекулы.

Валентность обозначается черточками у символа элемента. Водород (H) — одновалентный, кислород (O) — двухвалентный. Число валентных черточек определяет число химических связей, которые данный атом может образовывать с другими атомами.

Химической связью называется совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулу.

Свойства химической связи изучают различными методами. С помощью химических методов определяют число связей атомов (валентность) и их реакционную способность.

С помощью физических методов определяют длину, прочность, ориентацию и полярность химических связей.

Длиной химической связи r_c называется величина, измеряемая расстоянием между ядрами связываемых атомов.

В качестве единицы измерения длины химической связи r_c удобно использовать пикометр (пм): $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$.

Прочность **химической связи E_c** — величина, измеряемая энтальпией ΔE_c образования связи.

31а

31. Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь

Химические связи в молекулах обычно очень прочны, их энергия находится в пределах 100—150 кДж/моль. Кроме этого, существуют так называемые водородные связи, прочность которых составляет 10—40 кДж/моль. Длина этих связей соответственно 270—230 пм.

Водородной связью между атомами Э_A и Э_B называется взаимодействие, осуществляемое атомом водорода, соединенным с Э_A или Э_B химической связью. Изображение водородной связи в общем случае имеет вид:



Очевидно, что водородная связь трехцентровая, так как в ее образовании принимают участие 3 атома. Для возникновения такой связи необходимо, чтобы атомы Э_A и Э_B обладали большой электроотрицательностью. Это атомы наиболее отрицательных элементов: азота (ОЭО = 3,0), кислорода (ОЭО = 3,5), фтора (ОЭО = 4,0) и хлора (ОЭО = 3,0). Водородная связь образуется в результате комбинации $1s$ —АО водорода и двух $2p$ —АО атомов Э_A и Э_B ; $2p$ -орбитали ориентированы вдоль одной прямой. Поэтому водородная связь линейная.

- Водородная связь называется:
- 1) внутримолекулярной, если атомы Э_A и Э_B соединены этой связью, принадлежат одной и той же молекуле;
 - 2) межмолекулярной, если атомы Э_A и Э_B находятся в разных молекулах.

Внутримолекулярные водородные связи играют важнейшую биологическую роль, так как определяют, например, спиральную структуру полимерных молекул

32а

32. Макро- и микроэлементы в среде и в организме человека

Существуют различные классификации химических элементов, содержащихся в организме человека. Так, В. И. Вернадский в зависимости от среднего содержания (массовой доли w , %) в живых организмах делил элементы по десятичной системе. Согласно этой классификации элементы, содержащиеся в живых организмах, делят на три группы: макро-, микро- и ультрамикроэлементы.

Макроэлементы

Это элементы, содержание которых в организме выше 10⁻²%. К ним относятся кислород, углерод, водород, азот, фосфор, сера, кальций, магний, натрий и хлор.

Микроэлементы

Это элементы, содержание которых в организме находится в пределах от 10⁻³ до 10⁻⁵%. К ним относятся йод, медь, мышьяк, фтор, бром, стронций, барий, кобальт.

Ультрамикроэлементы

Это элементы, содержание которых в организме ниже 10⁻⁵%. К ним относятся ртуть, золото, уран, торий, радий и др.

В настоящее время ультрамикроэлементы объединяют с микроэлементами в одну группу. Эта классификация отражает только содержание элементов в живых организмах, но не указывает на биологическую роль и физиологическое значение того или иного элемента.

В. В. Ковальский, исходя из значимости для жизнедеятельности, подразделил химические элементы на три группы.

306 В качестве единицы измерения прочности химической связи E_c используется кДж/моль.

Ориентация химической связи α_c — величина, измеряемая углом между направлениями связей данного атома с соседними атомами молекулы. Угол α_c называется валентным.

Единица измерения валентного угла α_c — градус. **Полярность химической связи μ_c** — величина, измеряемая электрическим моментом данной связи.

Электрический момент для двух электрических зарядов $+q$ и $-q$, равных по абсолютному значению и противоположных по знаку, равен $\mu = q\tau$, где τ — расстояние между зарядами. Такие два заряда образуют электрический диполь.

Химическая связь поляризуется, когда связываются 2 атома с разной электроотрицательностью (ОЭО). В результате в атоме с большим значением ОЭО возникает избыточный отрицательный заряд $-\delta$, а на другом атоме с меньшим значением ОЭО — избыточный положительный заряд $+\delta$. Полярность связи рассчитывается по формуле:

$$\mu_c = \delta \tau_c$$

В качестве единицы измерения полярности химической связи удобно использовать внесистемную единицу Дебай (D) — $1 D = 3,3 \times 10^{-30}$ Кл·м. Полярность O—H связи в молекуле воды равна $\mu_{OH} = 1,5 D$.

Изучение химической связи показало, что в большинстве случаев длина, прочность, ориентация, полярность одной и той же химической связи в разных соединениях имеют приблизительно одинаковые значения. Отсюда следует, что взаимодействия, приводящие к образованию данной связи между атомами, имеют одинаковую природу в разных молекулах. Квантово-механические теории химической связи дают объяснение этому факту.

326 Жизненно необходимые (незаменимые) элементы

Они постоянно содержатся в организме человека, входят в состав ферментов, гормонов и витаминов: H, O, Ca, N, K, P, Na, S, Mg, Cl, C, I, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V. Их дефицит приводит к нарушению нормальной жизнедеятельности человека.

Примесные элементы

Эти элементы постоянно содержатся в организме животных и человека: Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Ba, Ge, As, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se. Биологическая роль их мало выяснена или неизвестна.

Примесные элементы

Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Tb и др. Обнаружены в организме человека и животных. Данные о количестве и биологическая роль пока не выяснены.

Элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток и организмов, называются биогенными элементами.

Точно перечислить все биогенные элементы в настоящее время еще невозможно из-за сложности определения очень низких концентраций микроэлементов и установления их биологических функций. Для 24 элементов биогенность установлена надежно. Это элементы первой и некоторые элементы второй групп (по Ковальскому).

296 Биологическое окисление протекает по сложным механизмам при участии большого числа ферментов. В митохондриях окисление происходит в результате переноса электронов от органических субстратов. В качестве переносчиков электронов в дыхательную цепь митохондрий входят различные белки, содержащие разнообразные функциональные группы, которые предназначены для переноса электронов. По мере продвижения по цепи от одного интермедиата к другому электроны теряют свободную энергию. На каждую пару электронов, переданных по дыхательной цепи кислороду, синтезируются 3 молекулы АТФ. Свободная энергия, высвобождающаяся при переносе 2 электронов на кислород, составляет 220 кДж/моль.

На синтез 1 молекулы АТФ в стандартных условиях расходуется 30,5 кДж. Отсюда ясно, что довольно значительная часть свободной энергии, выделяющейся при переносе одной пары электронов, запасается в молекулах АТФ. Из этих данных становится понятной и роль многостадийной передачи электронов от исходного восстановителя к кислороду. Большая энергия (220 кДж), выделяемая при переносе одной пары электронов к кислороду, разбивается на ряд порций, соответствующих отдельным стадиям окисления. На трех таких стадиях количество выделяющейся энергии примерно соответствует энергии, необходимой для синтеза 1 молекулы АТФ.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе методов оксидиметрии, которые применяются в клиническом анализе для определения в крови ионов Са, мочевой кислоты, ферментов каталазы и пероксидазы, сахара, а в санитарно-гигиеническом — для определения окисляемости воды, содержания активного хлора в хлорной извести, остаточного хлора в хозяйственно-питьевой воде.

316 белков. В белках это связи N—H...O между аминокислотными остатками.

Не менее важны межмолекулярные водородные связи. С их помощью соединены цепи нуклеиновых кислот, образующих двойную спираль. Здесь имеются два типа связей между нуклеиновыми основаниями — N—H...N и N—H...O.

Средняя кинетическая энергия теплового движения молекул имеет значение порядка $3/2RT$. При температуре человеческого тела 37 °C (310 °K) это составляет около 4 кДж/моль. Прочность водородных связей находится в пределах 10—40 кДж/моль, поэтому они достаточно прочны, чтобы выдерживать постоянные удары окружающих молекул и обеспечивать постоянство формы полимерных биологических структур. Вместе с тем при ударах активных молекул водородные связи периодически разрываются, затем вновь восстанавливаются, обеспечивая протекание различных процессов жизнедеятельности.

Рассмотренные примеры наглядно иллюстрируют более широкий круг применения метода МО ЛКАО, чем метода ВС. Тем не менее метод ВС может успешно использоваться для прогнозирования свойств и строения многих веществ, и в том числе комплексных соединений.

33а 33. Топография важнейших биогенных элементов в организме человека

Органы человека по-разному концентрируют в себе различные химические элементы, т. е. микро- и макроэлементы неравномерно распределяются между разными органами и тканями. Большинство микроэлементов накапливается в печени, костной и мышечной тканях. Эти ткани являются основными депо (запасниками) для многих микроэлементов.

Элементы могут проявлять специфическое сродство по отношению к некоторым органам и содержаться в них в высоких концентрациях. Хорошо известно, что цинк концентрируется в поджелудочной железе, йод — в щитовидной, фтор — в эмали зубов, алюминий, мышьяк, ванадий накапливаются в волосах и ногтях, кадмий, ртуть, молибден — в почках, олово — в тканях кишечника, стронций — в предстательной железе, костной ткани, барий — в пигментной сетчатке глаза, бром, марганец, хром — в гипофизе и т. д.

В организмах микроэлементы могут находиться в связанном состоянии и в виде свободных ионных форм. Известно, что кремний, алюминий, медь и титан в тканях головного мозга находятся в виде комплексов с белками, тогда как марганец — в ионном виде.

Водород и кислород — макроэлементы. Они входят в состав воды, которой в организме взрослого человека в среднем содержится около 65%. Вода неравномерно распределена по органам, тканям и биологическим жидкостям человека. Так, в желудочном соке, слюне, плазме крови, лимфе вода составляет от 89,5 до 90%, в моче, сером веществе головного мозга, почках — 80%, в белом веществе головного мозга, печени, коже, спинном мозге, мышцах, легких, сердце — 70—80%.

34а 34. Биологическая роль химических элементов в организме

Биологическая роль химических элементов в организме человека чрезвычайно разнообразна.

Главная функция макроэлементов состоит в построении тканей, поддержании постоянства осмотического давления, ионного и кислотно-основного состава.

Микроэлементы, входя в состав ферментов, гормонов, витаминов, биологически активных веществ в качестве кофакторов или активаторов, участвуют в обмене веществ, процессах размножения, тканевом дыхании, обезвреживании токсических веществ. Микроэлементы активно влияют на процессы кроветворения, окисления, восстановления, проницаемость сосудов и тканей. Макро- и микроэлементы — кальций, фосфор, фтор, йод, алюминий, кремний — определяют формирование костной и зубной тканей.

Выявлено немало заболеваний, связанных с недостатком или избыточным накоплением различных микроэлементов. Дефицит фтора вызывает кариес зубов, дефицит йода — эндемический зоб, избыток молибдена — эндемическую подагру. Такого рода закономерности связаны с тем, что в организме человека поддерживается баланс оптимальных концентраций биогенных элементов — химический гомеостаз. Нарушение этого баланса вследствие недостатка или избытка элемента может приводить к различным заболеваниям.

Кроме шести основных макроэлементов — органических (углерода, водорода, азота, кислорода, серы и фосфора), из которых состоят углеводы, жиры, белки и нуклеиновые кислоты, для нормального питания человека и животных необходимы неорганические макроэлементы — кальций, хлор, магний, калий, натрий — и микроэлементы — медь, фтор, йод, железо, молибден, цинк,

35а 35. S-элементы и их соединения

Вода — одно из самых важных и распространенных на Земле соединений водорода. Водное пространство занимает почти 75% поверхности земного шара. В организме взрослого человека в среднем содержится 65—67% воды, у плода (4-месячных) — 94%, у новорожденных — 74%.

Все химические реакции в организме протекают только в водной среде. Жизнь без воды невозможна.

Дистиллированная вода — фармакопейный препарат.

В медицинской практике находит применение еще одно соединение водорода — пероксид водорода H_2O_2 . Это соединение является важным побочным продуктом метаболизма.

Пероксид водорода — бесцветная, прозрачная жидкость. При попадании на кожу и слизистые вызывает жжение. Молекула H_2O_2 полярна. Наличие неподеленных пар электронов у атомов кислорода делает возможным образование донорно-акцепторных связей пероксида водорода с лигандами — акцепторами электронов.

Степень окисления кислорода в H_2O_2 равна 1, т. е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в воде (-2) и в элементарном кислороде O_2 . Из этого следует, что пероксид водорода может проявлять как свойства окислителя, так и свойства восстановителя (окислительно-восстановительная двойственность). Однако, судя по стандартным окислительно-восстановительным потенциалам полуреакций, для пероксида водорода более характерны окислительные свойства.

Чистый пероксид водорода термодинамически нестабилен и при стоянии разлагается со взрывом на воду и кислород с выделением большого количества теплоты.

36а 36. Биологическая роль s-элементов IA-группы (литий, рубидий, цезий, франций)

По содержанию в организме человека натрий (0,08%) и калий (0,23%) относятся к макроэлементам, а остальные щелочные металлы — литий (10⁻⁴%), рубидий (10⁻⁵%), цезий (10⁻⁴%) — к микроэлементам.

Литий

Содержание лития в организме человека около 70 мг (10 ммоль) — 10⁻⁴%. Соединения лития у высших животных концентрируются в печени, почках, селезенке, легких, крови, молоке. Максимальное количество лития найдено в мышцах человека. Биологическая роль лития как микроэлемента пока до конца не выяснена.

Доказано, что на уровне клеточных мембран ионы Li (при достаточной концентрации) конкурируют с ионами натрия при проникновении в клетки. Очевидно, замещение ионов Na в клетках ионами Li связано с большей ковалентностью соединений лития, вследствие чего они лучше растворяются в фосфолипидах.

Установлено, что некоторые соединения лития оказывают положительное влияние на больных маниакальной депрессией. Всасываясь из желудочно-кишечного тракта, ионы Li накапливаются в крови. Когда концентрация ионов Li достигает 0,6 ммоль/л и выше, происходит снижение эмоциональной напряженности и ослабление маниакального возбуждения. Вместе с тем содержание ионов Li в плазме крови нужно строго контролировать. В тех случаях, когда концентрация ионов Li превышает 1,6 ммоль/л, возможны отрицательные явления.

Рубидий и цезий

По содержанию в организме человека рубидий (10⁻⁵%) и цезий (10⁻⁴%) относятся к микроэлементам. Они пос-

346 а также, возможно (для животных доказано), — селен, мышьяк, хром, никель, кремний, олово, ванадий.

Анализ содержания и соотношения микроэлементов в организме человека находит применение и в судебно-медицинской экспертизе. Например, в случае алкогольного отравления под влиянием этилового спирта в печени повышается содержание кальция, а натрия и калия становится меньше. При этом в сердце и почках, наоборот, содержание кальция снижается.

Недостаток в пищевом рационе таких элементов, как железо, медь, фтор, цинк, йод, кальций, фосфор, магний и некоторых других, приводит к серьезным последствиям для здоровья человека.

Однако необходимо помнить, что для организма вреден не только недостаток, но и избыток биогенных элементов, так как при этом нарушается химический гомеостаз.

Минеральные компоненты, которые в ничтожно малых количествах являются жизненно необходимыми, при более высоких концентрациях становятся токсичными.

Ряд элементов (серебро, ртуть, свинец, кадмий и др.) считаются токсичными, так как попадание их в организм даже в микроколичествах приводит к тяжелым патологическим явлениям.

Широко используются различные элементы и их соединения в качестве лекарственных средств.

Таким образом, изучение биологической роли химических элементов, выяснение взаимосвязи обмена этих элементов и других биологически активных веществ (ферментов, гормонов, витаминов) способствует созданию новых лекарственных препаратов и разработке оптимальных режимов их дозирования как с лечебной, так и с профилактической целью.

366 тояно содержатся в организме, но биологическая роль их еще не выяснена. Являясь полным аналогом калия, рубидий также накапливается во внутриклеточной жидкости и может в различных процессах замещать эквивалентное количество калия.

Радиоактивные изотопы ^{137}Cs и ^{87}Rb используются в радиотерапии злокачественных опухолей, а также при изучении метаболизма калия. Благодаря быстрому распаду их можно даже вводить в организм, не опасаясь длительного вредного воздействия.

Франций

Это радиоактивный химический элемент, полученный искусственным путем. Имеются данные, что франций способен избирательно накапливаться в опухолях на самых ранних стадиях их развития. Эти наблюдения могут оказаться полезными при диагностике онкологических заболеваний.

Таким образом, из элементов IA-группы физиологически активны Li, Rb, Cs, а Na и K — жизненно необходимы. Близость физико-химических свойств Li и Na обусловлена сходством электронного строения их атомов, проявляется и в биологическом действии катионов (накопление во внеклеточной жидкости, взаимозамещаемость). Аналогичный характер биологического действия катионов элементов больших периодов — K^+ , Rb^+ , Cs^+ (накопление во внутриклеточной жидкости, взаимозамещаемость) также обусловлен сходством их электронного строения и физико-химических свойств. На этом основано применение препаратов натрия и калия при отравлении солями лития и рубидия.

336 Менше всего — 40% воды — содержится в скелете.

Макроэлементы — углерод, водород, кислород, азот, сера, фосфор — входят в состав белков, нуклеиновых кислот и других биологически активных соединений организма. Содержание углерода в белках составляет 51—55%, кислорода — 22—24%, азота — 15—18%, водорода — 6,5—7%, серы — 0,3—2,5%, фосфора — около 0,5%.

Углерод, водород и кислород входят также в состав углеводов, содержание которых в тканях животных невелико — примерно 2%. Эти элементы входят в состав липидов (жиров). Кроме того, в состав фосфолипидов входит фосфор в виде фосфатных групп. В наибольшей степени липиды концентрируются в головном мозге (12%), затем в печени (5%), молоке (2—3%) и сыворотке крови (0,6%). Однако основная часть фосфора (600 г) содержится в костной ткани. Это составляет 85% от массы всего фосфора, находящегося в организме человека. Концентрируется фосфор и в твердых тканях зубов, в состав которых он входит вместе с кальцием, хлором, фтором в виде гидроксил-, хлор-, фторапатитов общей формулы $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2\text{X}$, где X = OH, Cl, F соответственно.

Кальций преимущественно концентрируется в костной, а также и в зубной тканях. Натрий и хлор в основном содержатся во внеклеточных жидкостях, а калий и магний — во внутриклеточных. В виде фторидов натрия и калия входят в состав костной и зубной тканей. Магний в виде фосфата $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ содержится в твердых тканях зуба.

В поддержании определенного содержания макро- и микроэлементов в организме участвуют гормоны.

356 Водные растворы пероксида водорода более устойчивы, в прохладном месте они могут сохраняться длительное время. В продажу пероксид водорода обычно поступает в виде 30%-ного водного раствора — пергидроля.

Спроцесс разложения пероксида водорода значительно ускоряется в присутствии солей тяжелых металлов. Катализируемое ионом металла разложение пероксида водорода может приводить к образованию радикалов, наиболее важными из которых являются гидроксидный HO и гидропероксидный.

Токсичность связана с тем, что H_2O_2 и O_2 взаимодействуют с липидным слоем клеточных мембран и повреждают их.

В медицинской практике пероксид водорода применяют в основном как наружное бактерицидное средство. Действие H_2O_2 основано на окислительной способности пероксида водорода и безвредности продукта его восстановления — воды.

При обработке ран выделяющийся кислород играет двойную роль:

- 1) оказывает противомикробное, дезодорирующее и депигментирующее действие, убивая микробные тела;
- 2) образует пену, способствуя переходу частиц тканевого распада во взвешенное состояние и очищению ран.

В качестве фармакопейного препарата используется 3%-ный водный раствор пероксида водорода, 6%-ный раствор пероксида водорода применяется для обесцвечивания волос. В виде 30%-ного раствора пероксид водорода применяется при лечении бородавчатой формы красного плоского лишая и для удаления юношеских бородавок.

37a 37. Биологическая роль s-элементов IA-группы (натрий, калий)

Содержание натрия в организме человека массой 70 кг составляет около 60 г (2610 ммоль) — 0,08%. Из этого количества 44% натрия находится во внеклеточной жидкости и 9% — во внутриклеточной. Остальное количество натрия находится в костной ткани, являющейся местом депонирования иона Na в организме. Около 40% натрия, содержащегося в костной ткани, участвует в обменных процессах, и благодаря этому скелет является либо донором, либо акцептором ионов Na, что способствует поддержанию постоянства концентрации ионов Na во внеклеточной жидкости.

Натрий является основным внеклеточным ионом. В организме человека натрий находится в виде его растворимых солей, главным образом — хлорида, фосфата и карбоната водорода. Натрий распределен по всему организму: в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, глазной жидкости, пищеварительных соках, желчи, почках, коже, костной ткани, легких, мозге.

Ионы Na играют важную роль в обеспечении постоянства внутренней среды человеческого организма, участвуют в поддержании постоянного осмотического давления биожидкости (осмотического гомеостаза). Ионы Na участвуют в регуляции водного обмена и влияют на работу ферментов. Вместе с ионами K, Mg, Ca, Cl ион Na участвует в передаче нервных импульсов и поддерживает нормальную возбудимость мышечных клеток. При изменении содержания натрия в организме происходят нарушения функций нервной, сердечно-сосудистой и других систем, гладких и скелетных мышц. Хлорид натрия NaCl служит основным источником соляной кислоты для желудочного сока.

В организм человека натрий поступает в основном в виде поваренной соли. Истинная ежедневная потреб-

38a 38. Биологическая роль s-элементов IIA-группы. Их применение в медицине (бериллий, магний, кальций)

Бериллий находится в растениях, а также в организмах животных. Содержание бериллия в живых организмах составляет $10^{-7}\%$, т. е. он является примесным ультрамикроразмером. Биологическая роль бериллия изучена недостаточно. Соединения бериллия токсичны и вызывают ряд заболеваний (бериллиевый рахит, бериллиоз и т. д.). Особенно токсичны летучие соединения бериллия. Отрицательное влияние Be^{2+} на физиологические процессы объясняется его химическими свойствами.

Магний формально относится к макроэлементам. Общее содержание его в организме — 0,027% (около 20 г). Топография магния в организме человека такова: в наибольшей степени магний концентрируется в дентине и эмали зубов, костной ткани. Накапливается он также в поджелудочной железе, скелетных мышцах, почках, мозге, печени и сердце. У взрослого человека суточная потребность в магнии составляет около 0,7 г. Ион Mg, так же как и ион K, является внутриклеточным катионом.

В биологических жидкостях и тканях организма магний находится как в виде акваиона, так и в связанном с белками состоянии в количестве $< 10^{-2}\%$, т. е., в сущности, это микроэлемент. Концентрация ионов Mg внутри клеток примерно в 2,5—3 раза выше, чем во внеклеточных жидкостях. Ионы магния играют важную биологическую роль в организме человека. Вследствие меньшего радиуса иона и большей энергии ионизации Mg^{2+} образует более прочные связи, чем ион Ca, и поэтому является более активным катализатором ферментативных процессов. Входя в состав различных ферментативных систем, ион Mg является их незаменимым

39a 39. Биологическая роль d-элементов VIIIB-группы. Их применение в медицине

Хром обнаруживается в растительных и животных организмах. В организме взрослого человека содержится примерно 6 г Cr (0,1%).

Металлический хром нетоксичен, а соединения Cr (III) и Cr (VI) опасны для здоровья. Они вызывают раздражение кожи, что приводит к дерматитам.

Есть предположение, что производные хрома (VI) обладают канцерогенными свойствами. 0,25—0,3 г дихромата калия вызывают летальный исход. Соединения хрома (VI) применяются как фунгициды (протравливающие вещества, fungus — «гриб», caldere — «убивать»). Соединения хрома (III) благоприятно влияют на рост растений.

Молибден относится к «металлам жизни», являясь одним из важнейших биоэлементов. Его особое положение было отмечено 20—25 лет назад Ф. Крином и Л. Орилом. Эти ученые выдвинули идею, что возникновение жизни на Земле происходило не эволюционным путем, а что она была занесена неведомой цивилизацией из космоса с молибденовых звезд, где жизнь существовала задолго до нас.

В биохимических процессах молибден участвует в степнях окисления V и VI. В этих состояниях он создает устойчивые оксоформы.

Молибден образует устойчивые оксокомплексы и, видимо, поэтому входит в состав ферментов, обеспечивающих перенос оксогрупп. В крови преобладает Mo (VI); если лигандом является кислород, то образуются устойчивые изополимолибдат-ионы.

Избыточное содержание молибдена в пище нарушает метаболизм Ca^{2+} и PO_4 , вызывая снижение прочности костей — остеопорозы.

Возможно, происходит связывание в фосфорно-молибденовые комплексы. Такие комплексы можно рассматривать как кислотные остатки гетерополимолиб-

40a 40. Биологическая роль соединений марганца. Их применение в медицине

Из элементов VIIIB-группы только марганец является биогенным элементом и одним из десяти «металлов жизни», необходимых для нормального протекания процессов в живых организмах.

В теле взрослого человека содержится 12 мг. Марганец концентрируется в костях (43%), остальное — в мягких тканях, в том числе и в мозге.

В организме марганец образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, отдельными аминокислотами. Содержат марганец металлоферменты аргиназа, холинэстераза, фосфофруктомутаза, пируваткарбоксилаза.

Связывание аммиака — токсичного продукта превращения аминокислот в организме млекопитающих — осуществляется через аминокислоту аргинин. Аргиназа — фермент, катализирующий в печени гидролиз аргинина. В результате аргинин расщепляется на мочевину и циклическую аминокислоту орнитин.

Мочевина — нетоксичное, растворимое в воде вещество. Оно потоком крови доставляется в почки и выводится с мочой.

Атомный радиус марганца 128 пм. Это объясняет то обстоятельство, что марганец может замещать магний (атомный радиус 160 пм) в его соединении с АТФ, существенно влияя на перенос энергии в организме.

Ионы Mg и Mn осуществляют также активацию ферментов — нуклеаз. Эти ферменты катализируют в двенадцатиперстной кишке гидролиз нуклеиновых кислот ДНК и РНК. В результате эти биополимеры расщепляются на мономерные единицы — нуклеотиды. В частности, такой нуклеазой является дезоксирибонуклеа-

386 компонентом и активатором (такие ферменты, как карбоксипептидаза, холинэстераза и некоторые другие, являясь специфическими для иона Mg). Гидролиз АТФ, сопряженный с рядом ферментативных реакций, в результате которых образуется гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} и выделяется большое количество энергии, проходит при избытке Mg^{2+} .

Кальций относится к макроэлементам. Общее содержание его в организме — 1,4%. Кальций содержится в каждой клетке человеческого организма. Основная масса кальция находится в костной и зубной тканях. В среднем взрослый человек в сутки должен потреблять 1 г кальция, хотя потребность в кальции составляет только 0,5 г. Кальций, вводимый с пищей, только на 50% всасывается в кишечнике. Сравнительно плохое всасывание является следствием образования в желудочно-кишечном тракте труднорастворимых фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и кальциевых солей жирных кислот. В организме концентрация ионов Ca регулируется гормонами.

В костях и зубах взрослого человека около 1 кг кальция находится в виде нерастворимого кристаллического минерала — гидроксил-апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, образование которого происходит при взаимодействии ионов Ca с фосфат-ионами. В крови и лимфе кальций находится как в ионизированном, так и в неионизированном состоянии — в соединениях с белками, углеводами и др. Механизм свертывания крови состоит из ряда этапов, зависящих от наличия ионизированного Ca. Ионы Ca принимают участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, регулировании работы сердечной мышцы.

Концентрация ионов Ca внутри и вне клетки соответственно составляет 10^{-6} и $(2,25-2,8) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поскольку кальций практически не используется внутри клетки, он выступает в качестве строительного материала в организме — в костях, зубах. Скелет — основное хранилище кальция в организме.

406 за, которая катализирует гидролиз ДНК только в присутствии Mg^{2+} или Mn^{2+} .

Марганец может входить и в состав неорганических соединений организма. Это, например, малорастворимый пиррофосфат марганца-магния MnMgP_2O_7 . Кристаллы этой соли локализируются на внутренней поверхности мембраны везикул.

Почти одинаковое значение атомного радиуса марганца и железа объясняет способность марганца замещать железо в порфириновом комплексе эритроцита. По той же причине марганец может замещать и цинк в цинкзависимых ферментах, изменяя при этом их каталитические свойства.

Перманганат калия KMnO_4 — наиболее известное соединение марганца, применяемое в медицине. Используют водные растворы с содержанием KMnO_4 0,01—5%. В качестве кровоостанавливающего средства применяют 5%-ный раствор. Растворы перманганата калия обладают антисептическими свойствами, которые определяются его высокой окислительной способностью.

Из других соединений марганца следует отметить сульфата марганца (II) и хлорид марганца (II), которые используют при лечении малокровия.

О наличии технеция в живых организмах данных нет. Однако соединения технеция с бисфосфонатами используют для радиоизотопного метода диагностики.

376 ность организма в натрии составляет 1 г, хотя среднее потребление этого элемента достигает 4—7 г. Непрерывное избыточное потребление NaCl способствует появлению гипертонии.

При воздействии щелочей на микробные клетки происходит осаждение клеточных белков и вследствие этого — гибель микроорганизмов.

Сульфат натрия (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ применяют в качестве слабительного средства.

Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ применяют наружно как антисептическое средство для полосканий, спринцеваний, смазываний.

Гидроксид натрия в виде 10%-ного раствора входит в состав силамина, применяемого в ортопедической практике для отливки огнеупорных моделей при изготовлении цельнолитых протезов из кальтохромового сплава.

Содержание калия в организме человека массой 70 кг составляет примерно 160 г (4090 ммоль) — 0,23%. Калий является основным внутриклеточным катионом, составляя 2/3 от общего количества активных клеточных катионов.

Из общего количества калия, содержащегося в организме, 98% находится внутри клеток и лишь около 2% — во внеклеточной жидкости. Калий распространен по всему организму. Его топография: печень, почки, сердце, костная ткань, мышцы, кровь, мозг и т. д. Ионы K играют важную роль в физиологических процессах — сокращении мышц, нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов, обменных реакциях. Ионы K являются важными активаторами ферментов, находящихся внутри клетки.

396 деновых кислот. С кальцием эти остатки дают нерастворимые кристаллики. Не исключено, что эти кристаллики инициируют отложение солей мочевой кислоты и вызывают заболевание подагрой. Подагра деформирует суставы, оправдывая свой буквальный перевод — «капкан для ног».

Кроме кислородных комплексов, молибден образует галогенидные (Hal), тиоцианатные (NCS) и цианидные (CN) комплексы.

Молибден входит в состав различных ферментов. В организме человека к ним относятся альдегидгидроксидазы, ксантиндегидрогеназы, ксантиноксидазы.

Молекулярная масса ксантиноксидазы (КОКС) — 250 000 а. е. м. Это молибденсодержащий фермент млекопитающих. Он может катализировать окисление ксантина и других пуринов, а также альдегидов.

Превращение гипоксантина и ксантина в мочевую кислоту катализируется ксантиноксидазой.

Предполагается, что в ходе каталитического процесса молибден образует связь с азотом и кислородом ксантина.

Молибден является важнейшим микроэлементом растений, так как биологически активные вещества с его участием обеспечивают мягкую фиксацию азота: превращают его в аммиак или азотосодержащие продукты.

По сравнению с другими промышленно важными металлами молибден малотоксичен.

Потребление молибдена с продуктами питания — 0,1—0,3 мг/сут, но необходимое дневное поступление не установлено. Дефицит молибдена вызывает уменьшение активности ксантиноксидазы в тканях. Избыточное содержание молибдена вызывает остеопорозы.

Вольфрам — микроэлемент. Его роль в организме изучена недостаточно. Анионная форма вольфрама легко абсорбируется в желудочно-кишечном тракте. Металлический вольфрам и его катионные формы не абсорбируются в организме. О гомеостазе вольфрама у млекопитающих сведений нет.

41а

41. Биологическая роль соединений железа. Гемоглобин

Железо — биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса железа в организме взрослого человека примерно 5 г, что составляет 0,007%. Металлическое железо малотоксично, а соединения Fe (II), Fe (III) и Fe (VI) в больших количествах опасны для здоровья.

Миоглобин, цитохромы, каталаза обеспечивают клеточное дыхание.

Все эти белки состоят из собственно белковых частей и связанных с ними активных центров. Активный центр представляет собой макроциклическое комплексное соединение — гем. В качестве макроциклического лиганда выступает соединение — порфирин. Донорные атомы азота расположены по углам квадрата, в центре которого расположен ион Fe. В целом комплекс имеет октаэдрическую конфигурацию. Пятая орбиталь через азот аминокислоты (гистидина) используется для связи гема с белком.

Гемоглобин состоит из 4 белковых молекул (субъединиц), которые образуют единый макромолекулярный агрегат. Каждая субъединица по строению аналогична молекуле миоглобина. Таким образом, гемоглобин может одновременно связывать четыре молекулы O₂, а миоглобин — 1.

В тканях имеется также несколько негемовых железосодержащих белковых комплексов. Это, например, ферменты — оксидазы, а также белки — накопители (депо) и переносчики железа. Избыток железа переносится с кровью белком трансферрином и накапливается в виде белка ферритина в различных тканях и органах, особенно в печени, селезенке, костном мозге.

42а

42. Биологическая роль соединений железа. Моноксид углерода СО.

Металлокомплексные свойства гемосодержащих белков проявляются при действии таких токсических веществ, как СО (угарный газ) и МСN (цианиды — соли синильной кислоты).

Наиболее важными с физиологической точки зрения являются железосодержащие белки: гемоглобин, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Гемоглобин — главная составная часть эритроцитов, обеспечивает внешнее дыхание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям.

Железо Fe и кобальт Со — необходимые микроэлементы живых организмов.

Моноксид углерода СО — один из продуктов неполного сгорания топлива. Значительные количества этого газа выделяются при работе котельных, двигателей внутреннего сгорания, курении. При вдыхании СО с воздухом в легких параллельно с оксигемоглобином НbО₂ образуется металлокомплексное соединение — карбонилгемоглобин НbСО. Константа устойчивости НbСО примерно в 200 раз больше, чем у НbО₂. Поэтому даже малые количества СО «перехватывают» значительную долю дезоксигемоглобина, в результате поступление кислорода к органам уменьшается. Появляются признаки гипоксии — кислородной недостаточности. В первую очередь страдают нервные ткани. Для детоксикации (устранения отравляющего действия) монооксида углерода во многих случаях достаточно прекратить его поступление и усилить кислородную вентиляцию — вывести пострадавшего на свежий воздух. При этом опять работает принцип Ле Шателье — равновесие смещается в сторону образования оксигемоглобина.

43а

43. Биологическая роль соединений железа и кобальта

При недостатке в организме железа может развиться болезнь — железodefицитная анемия (малокровие). Возникает тканевая кислородная недостаточность, связанная с нехваткой железа для синтеза гемоглобина. В результате доставка кислорода к периферическим органам снижается, и, соответственно, понижается уровень клеточного дыхания, замедляется обмен веществ.

Введение в качестве лекарственных препаратов хлорида железа (II) или сульфата железа (II) ослабляет остроту заболевания. Для этих же целей используется мелкодисперсный порошок металлического железа (железо восстановленное, до 1 г на прием), который легко растворяется в соляной кислоте желудочного сока. Поэтому действие этого препарата аналогично действию хлорида железа (II). Однако более эффективны препараты, представляющие собой бioneорганические комплексы железа с сахарами, никотинамидом и другими органическими веществами. Такие комплексы хорошо всасываются в кровь, с чем и связана их фармакологическая эффективность.

Интересно отметить, что с древних времен до настоящего времени для лечения железodefицитной анемии применяют так называемое железное вино — напиток, который получают путем настаивания виноградного вина на железных опилках. Очевидно, железо растворяется в вине (кислая среда) и образует комплексы с природными органическими веществами, которые содержатся в нем в больших количествах. Понятно, что механизм действия древнего напитка примерно тот же, что и у современных препаратов.

44а

44. Роль d-элементов IV-группы. Применение их соединений в медицине

Медь Cu — необходимый микроэлемент живых организмов. Серебро Ag и золото Au — примесные микроэлементы. Их соединения применяют в медицине.

Медь — биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса меди в организме взрослого человека примерно 100 мг, что составляет около 0,0001%. Примерно 30% этого количества содержится в мышцах. Печень и мозг также богаты медью. Металлическая медь и ее соединения токсичны. Наиболее важными с физиологической точки зрения являются медьсодержащие белки — цитохромоксидаза и супероксиддисмутаза.

Цитохромоксидаза — один из компонентов дыхательной цепи, локализованной в мембранах митохондрий. Обеспечивает клеточное дыхание, восстанавливая кислород до воды на конечном участке дыхательной цепи.

Ежедневно организму требуется 2,5—5,0 мг меди. При недостатке в организме меди может развиваться болезнь — медьдефицитная анемия. Медь необходима для усвоения железа, в частности, при синтезе цитохромоксидазы, которая содержит и железо, и медь. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов.

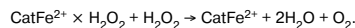
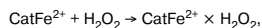
Отравления обычно связаны со случайной передозировкой инсектицидов, вдыханием порошка металла, заглатыванием растворов солей меди. Большую опасность представляют напитки, хранящиеся в медных сосудах без защитного покрытия стенок.

В качестве наружного средства применяют 0,25%-ный водный раствор сульфата меди CuSO₄ при воспалении слизистых оболочек и конъюнктивитах. Малые дозы этого препарата могут применяться во время приема пищи для усиления эритропоэза при малокровии.

426 При больших концентрациях монооксид углерода блокирует гемсодержащие белки клеточного дыхания, и трудно избежать летального исхода. Аналогичен механизм действия цианидов, но их токсичность выше, чем у СО. Поступление в кровь даже очень небольших количеств этих веществ приводит к остановке дыхания и летальному исходу. Высокая токсичность цианидов объясняется высокой прочностью связи Fe—СN—, что обуславливает большую устойчивость цианидгемоглобина.

Кислородное дыхание приводит к образованию пероксида водорода H_2O_2 . Это вещество обладает высокой окислительной способностью. При его взаимодействии с биоорганическими соединениями клеток образуются радикалы — очень активные молекулярные частицы с ненасыщенной валентностью, и инициируется пероксидное окисление. Под действием радикалов разрушаются важнейшие составные части клетки — мембраны и ДНК. В ходе биологической эволюции природа выработала особый белок — фермент каталазу, которая разрушает пероксид водорода. Тем самым ограничивается избыточное накопление этого вещества, и предотвращается разрушение клетки.

Действие каталазы ($CatFe^{2+}$) может быть представлено в виде каталитического цикла из двух последовательных реакций:



В результате разрушаются 2 молекулы пероксида водорода, а молекула биокатализатора $CatFe^{2+}$ освобождается и может вступать в следующий каталитический цикл. Этот процесс очень быстрый. В течение секунды 1 молекула каталазы может осуществлять до 20 000 циклов.

446 Серебро и золото

В организме взрослого человека обнаруживается около 1 мг серебра, т. е. примерно 10% (1 часть на миллион), и до 10 мг золота, т. е. примерно 10% (10 частей на миллион).

Антисептические свойства растворимых солей серебра известны с древних времен. Священнослужители давно знали, что вода («святая») при хранении в серебряных сосудах долго не портится, т. е. не подвергается микробному загрязнению. В настоящее время это свойство «серебряной» воды используется моряками в дальних плаваниях. Сильные токсические проявления у взрослого человека наблюдаются при приеме внутрь 7 г $AgNO_3$.

В медицине издавна используются такие препараты, как кристаллический нитрат серебра $AgNO_3$ (ляпис) и его водные растворы. Давно известны также препараты коллоидного металлического серебра протаргол (8% Ag) и колларгол (70% Ag), которые представляют собой мелкодисперсные порошки с металлическим блеском. Каждая частица таких порошков представляет собой кристаллик восстановленного металлического серебра размером менее 1 мкм с белковой оболочкой из альбумина (протаргол) или коллагена (колларгол). Белковая оболочка защищает кристаллики серебра от слипания и обеспечивает их переход в водную среду (солублизируется).

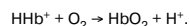
Препараты серебра применяют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие средства.

В качестве эффективных противовоспалительных средств применяют также препараты золота. Наиболее известны кризанол с 30%-ным содержанием благородного металла, и коллоидное золото.

416 Ферритин состоит из 24 белковых молекул (субъединиц), которые образуют сферу диаметром 12—14 нм. Каждая субъединица содержит полость диаметром 7 нм, вмещающую до 4500 атомов железа. Таким образом, каждый агрегат ферритина может хранить запас примерно 100 000 атомов железа, обеспечивая многочисленные реакции метаболизма с участием этого элемента.

На основе законов химического равновесия нетрудно понять функционирование гемоглобина как переносчика кислорода от легких к тканям.

Гемоглобин без кислорода (дезоксигемоглобин) представляет собой слабую кислоту и его химическую формулу можно представить в виде Hb^+ . Присоединение кислорода сопровождается отщеплением протона и образуется оксигемоглобин HbO_2 . При этом имеет место равновесие:



При поступлении бедной кислородом венозной крови в легкие, где парциальное давление кислорода велико (до 20 кПа), его растворимость возрастает согласно закону Генри. Это приводит в соответствии с принципом Ле Шателье к смещению равновесия вправо и образованию оксигемоглобина. Дополнительное смещение равновесия вправо обусловлено тем, что в легких значение pH повышено (до 7,5). В результате в легких дезоксигемоглобин практически полностью (до 97%) насыщается кислородом и переходит в оксигемоглобин. В капиллярах, пронизывающих периферические ткани, парциальное давление кислорода снижается до 5 кПа, а значение pH снижается до 7,2. В результате равновесие смещается влево. В оттекающей с периферии крови гемоглобин насыщен кислородом лишь на 65%.

436 Как и железо, кобальт также является одним из важнейших биогенных элементов. Общая масса кобальта в организме взрослого человека примерно 1,2 мг, что составляет менее 10%. Около 100 мг из этой массы находится в форме цианкобаламина (жирорастворимого витамина B_{12}) и его аналогов. Это вещество, как и гем, представляет собой макроциклическое комплексное соединение.

В качестве макроциклического лиганда выступает тетраденатное соединение — порфин. R представляет собой сложный органический заместитель. В аналогах цианкобаламина вместо аниона CN⁻ выступают различные органические заместители.

Наиболее важную роль витамин B_{12} играет в развитии и формировании эритроцитов (эритропоэзе). Дефицит витамина B_{12} (поступление менее 3 мкг в сутки) приводит к тяжелому заболеванию — злокачественной анемии (малокровию).

Установлено, что аналоги цианкобаламина являются активаторами — кофакторами различных ферментов, участвующих в эритропоэзе. Недостаток кофакторов проявляется в дефиците гемоглобина и эритроцитов.

Растения и животные не могут синтезировать витамин B_{12} . Его вырабатывают лишь некоторые виды бактерий. В желудочно-кишечном тракте человека такие бактерии имеются. Они синтезируют достаточное количество витамина B_{12} . Злокачественная анемия связана с нарушением всасывания этого витамина в кровь. Поэтому прием таблеток малоэффективен. Инъекция витамина (100—200 мкг в течение 2 суток) в кровь существенно улучшает состояние больного при злокачественном малокровии.

45a 45. Биологическая роль d-элементов IIB-группы. Применение их соединений в медицине

Цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg — микроэлементы. В организме взрослого человека содержится 1,8 г Zn, 50 мг Cd, 13 мг Hg.

Кадмий и ртуть — примесные элементы. Около 70% ртути сосредоточено в жировой и мышечной тканях. Кадмий локализуется на 30% в почках, остальное — в печени, легких, поджелудочной железе.

Цинк — необходимый элемент всех растений и животных. В организме взрослого человека больше всего цинка в мышцах (65%) и костях (20%). Остальное количество приходится на плазму крови, печень, эритроциты. Наибольшая концентрация цинка в предстательной железе.

Цинк не проявляет переменной валентности. Видимо, поэтому его биоконплексы принимают участие во многих биохимических реакциях гидролиза, идущих без переноса электронов. Ион Zn входит в состав более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков.

Одним из наиболее изученных является бионеорганический комплекс цинка — фермент карбоангидраза ($M_r = 30\ 000$), состоящий примерно из 260 аминокислотных остатков.

Цинк не входит в состав дипептидаз — ферментов, катализирующих гидролиз дипептидов (веществ, состоящих из 2 аминокислот). Цинк образует бионеорганический комплекс с инсулином — гормоном, регулирующим содержание сахара в крови. Потребность человека в цинке полностью удовлетворяется пищевыми продуктами: мясными, молочными, яйцами. При не-

46a 46. Токсические свойства соединений группы IIB (Zn, Cd, Hg)

Соединения Zn, Cd, Hg могут вызывать нарушение белкового обмена, что проявляется в выделении белков плазмы через почки (в протеинурии).

Токсичное действие соединений группы IIB на организм вызывается еще и тем, что ионы этих металлов вступают во взаимодействие с сульфгидрильными SH-группами белков, ферментов и аминокислот.

При взаимодействии ионов металлов с SH-группами образуются слабодиссоциирующие и, как правило, нерастворимые соединения. Поэтому блокирование сульфгидрильных групп приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков. Ионы двухвалентных металлов блокируют одновременно две SH-группы. В реакциях подобного типа ионы металлов выступают акцептором, а сера — донором электронов.

Наиболее выражено химическое сродство SH-группам у ртути. Очевидно, это связано с тем, что комплексобразующие свойства ртути выше и она образует более прочные связи с серой.

SH-группы входят в состав более 100 ферментов, активность которых может быть подавлена из-за блокирования этих групп. Поэтому очевидно, насколько важно знать механизм блокирования и методы лечения при отравлении организма металлами.

Известно, что токсические свойства элементов зависят от той химической формы, в какой они попадают в организм. Наиболее токсичны те формы, которые растворяются в липидах и легко проникают через мембрану в клетку.

В литературе описан случай массового отравления ртутью в Японии. Неорганические соединения ртути под действием ферментов микроорганизмов превращались в метилртуть. Метилртуть накапливалась в рыбе,

47a 47. Биологическая роль p-элементов IIIA-группы. Применение их соединений в медицине

Бор относится к примесным микроэлементам, его массовая доля в организме человека составляет 10⁻⁵%. Бор концентрируется главным образом в легких (0,34 мг), щитовидной железе (0,30 мг), селезенке (0,26 мг), печени, мозге (0,22 мг), почках, сердечной мышце (0,21 мг). Биологическое действие бора еще недостаточно изучено. Известно, что бор входит в состав зубов и костей, очевидно, в виде труднорастворимых солей борной кислоты с катионами металлов.

Избыток бора вреден для организма человека. Имеются данные, что избыток бора угнетает амилазы, протеиназы, уменьшает активность адреналина.

По содержанию в организме человека (10⁻⁵%) алюминий относится к примесным микроэлементам. Алюминий концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека.

Суточное потребление алюминия человеком составляет 47 мг. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей, влияет на обмен фосфора.

Алюминий оказывает воздействие на ферментативные процессы.

Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, так как благодаря довольно высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении. Имеются данные, что алюминий может катализировать реакцию трансаминирования.

Галлий — примесный микроэлемент (содержание в организме человека 10⁻⁶—10⁻⁵%). Биологическая роль галлия в живых организмах почти не выяснена.

48a 48. Биологическая роль p-элементов IVA-группы. Применение их соединений в медицине

По содержанию в организме человека (21,15%) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов. С биологической точки зрения углерод является органогеном номер 1.

По содержанию в организме человека (10⁻³%) кремний относится к примесным микроэлементам. Больше всего кремния в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике. Так как природный диоксид кремния плохо растворим в воде, то в организм человека он попадает не столько через пищеварительный тракт, сколько воздушным путем через легкие в виде пылеобразного SiO₂. С нарушением обмена кремния связывают возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

В медицинской практике применяют карбид кремния (IV) SiC — карборунд для шлифовки пломб и пластмассовых протезов. Диоксид кремния SiO₂ входит в состав силикатных цементов.

Необходимо отметить, что пыль, состоящая из частиц угля, диоксида кремния и алюминия при систематическом воздействии на легкие вызывает заболевание — пневмокониозы. При действии угольной пыли — это антракоз, профессиональное заболевание шахтеров. При вдыхании пыли, содержащей SiO₂, возникает силикоз, при действии алюминиевой пыли — алюминоз.

По содержанию в организме человека (10⁻⁵—10⁻⁶%) германий относится к микроэлементам. Биологическая роль окончательно не выяснена. Соединения германия усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Известно также, что соединения германия малотоксичны.

466 а затем с пищей попадала в организм человека. Постепенно концентрируясь, метилртуть вызывает необратимые разрушения в организме и смерть.

Использование соединений цинка и ртути в медицине основано на их вяжущем, прижигающем и антисептическом действии. В качестве глазных капель применяют 0,25%-ный водный раствор сульфата цинка $ZnSO_4$. В стоматологии хлорид цинка используют для прижигания папиллом, для лечения воспаленных слизистых оболочек. Применяется также оксид цинка ZnO .

Хлорид ртути (II) (сулема) очень ядовит, и его водные растворы при больших разбавлениях (1 : 1000) применяются для дезинфекции. Для лечения кожных и венерических заболеваний применяют мази, содержащие оксид ртути (II) HgO и сульфид ртути (II) HgS . Хлорид ртути (I) (каломель) плохо растворяется в воде и поэтому мало ядовит. Эту соль применяют в ветеринарии как слабительное средство.

Ртуть при обычных условиях — жидкий металл, который способен растворять другие металлы. При этом образуются твердые сплавы — амальгамы. В стоматологии для пломбирования зубов издавна применяли амальгамы серебра и кадмия. Они химически инертны, легко размягчаются при нагревании и поэтому легко формируются.

Источники ультрафиолетового света — ртутно-кварцевые лампы медицинского назначения — содержат газообразную ртуть (пары). При облучении светом этих ламп больничных помещений уничтожаются микроорганизмы, содержащиеся в воздухе. С помощью ультрафиолетовых лучей лечат различные кожные заболевания.

Таким образом, по характеру функционирования и воздействия на организм металлы IIB-группы можно разделить на жизненно необходимый элемент Zn и токсичные примесные элементы Cd и Hg.

486 По содержанию в организме человека (10⁻⁴%) олово относится к микроэлементам.

Олово попадает в организм человека с кислыми продуктами, консервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова. В кислой среде олово растворяется и в форме соли поступает в кровь, проявляя токсическое действие. Однако в опытах на крысах установлено, что олово в малых количествах стимулирующе действует на рост крыс. Это дает основание предполагать его необходимость и для человека. Безусловно, выяснение биологической роли этого микроэлемента требует дополнительного изучения.

В медицинской практике находят применение различные материалы, в частности пломбирочные, содержащие олово. Так, олово входит в состав серебряной амальгамы (28%) для изготовления пломб.

Свинец и его соединения, особенно органические, весьма токсичны. Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Многие факторы говорят в пользу денатурационного механизма. Установлено, что свинец — один из элементов, присутствие которых в продуктах питания влияет на развитие кариеса.

С пищей, водой, атмосферным воздухом человек ежедневно поглощает до 100 мкг свинца. Свинец депонируется в основном в скелете (до 90%) в форме труднорастворимого фосфата. Массовая доля свинца в организме человека — 10⁻⁶%. Безопасным для человека считают суточное поступление 0,2—2 мг свинца.

В медицинской практике нашли применение как наружные вяжущие антисептические средства ацетат свинца (примочки) и оксид свинца (II) PbO (входит в состав пластыря свинцового простого).

456 недостатке цинка в растениях нарушаются белковый и углеводный обмен, тормозится синтез хлорофилла и витаминов. Дефицит цинка устраняется при использовании цинксодержащих удобрений. Токсичность соединений IIB-группы увеличивается от цинка к ртути. Водорастворимые соединения оказывают раздражающее действие на кожу, при попадании внутрь организма вызывают отравление. Токсичны и сами металлы — при вдыхании паров цинка (воздух цинковых производств) появляется «металлическая» лихорадка. Отравление парами ртути в Средние века получило название «болезнь сумасшедшего шляпочника». Содержание ртути в пищевых продуктах (в морских, как в Японии) приводит к болезни миномата. Токсичность ртути связана с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов, ингибированием ферментов. Например, сулема вызывает изменение размеров, осмотическую хрупкость и снижение деформируемости эритроцитов, которая необходима для их продвижения по капиллярам. Токсичность кадмия связана с его сродством к нуклеиновым кислотам. В результате его присоединения к ДНК нарушается ее функционирование.

Хроническая интоксикация кадмием и ртутью может нарушить минерализацию костей. Токсичные элементы могут замещать кальций. Это приводит к образованию апатита несовершенной структуры вследствие искажения параметров кристаллического компонента костной ткани. В результате снижается прочность костей.

476 Таллий относится к весьма токсичным элементам. Ион Tl^+ склонен подобно Ag^+ образовывать прочные соединения с серосодержащими лигандами.

Вследствие этого он очень токсичен, так как подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы — SH. Даже весьма незначительные количества соединений Tl^+ при попадании в организм вызывают выпадение волос.

Вследствие близости радиусов K^+ и Tl^+ они обладают сходными свойствами и способны замещать друг друга в ферментах. Ионы Tl^+ и K^+ являются синергистами. Этим объясняется тот факт, что ферменты пируваткиназа и диольдегидратаза активируются не только ионами K^+ , но и ионами Tl^+ (ион Tl^+ замещает ион K^+ в каталитическом центре ферментов). Синергизм таллия и калия проявляется и в том, что подобно ионам K^+ ионы Tl^+ накапливаются в эритроцитах.

В качестве противоядия при отравлении ионами Tl^+ используют серосодержащий лиганд — аминокислоту цистин.

В заключение необходимо отметить, что биологическая роль р-элементов IIIA-группы изучена недостаточно. В настоящее время известно, что бор и галлий взаимодействуют в растениях с ингибиторами их развития полифенолами, уменьшая токсичность последних. Установлена также несомненная роль алюминия в построении эпителиальной и соединительной тканей и, кроме того, его участие в ферментативных процессах как в качестве активатора, так и в качестве ингибитора. Свойством ингибировать многие серосодержащие ферменты обладает ион Tl^+ .

Биологическая активность р-элементов IIIA-группы связана главным образом с их способностью к образованию комплексных соединений с кислородсодержащими лигандами и нерастворимых фосфатов.

49a 49. Биологическая роль p-элементов VA-группы. Применение их соединений в медицине (азот, фосфор)

Азот по содержанию в организме человека (3,1%) относится к макроэлементам. Если учитывать только массу сухого вещества организма (без воды), то в клетках содержание азота составляет 8—10%. Этот элемент — составная часть аминокислот, белков, витаминов, гормонов. Азот образует полярные связи с атомами водорода и углерода в биомолекулах. Во многих бионеорганических комплексах (металлоферментах) атомы азота по донорно-акцепторному механизму связывают неорганическую и органическую части молекулы.

Вместе с кислородом и углеродом азот образует жизненно важные соединения — аминокислоты, содержащие одновременно аминогруппу с основными свойствами и карбоксильную группу (—COOH) с кислотными свойствами. Аминогруппа выполняет очень важную функцию и в молекулах нуклеиновых кислот. Огромно физиологическое значение азотсодержащих биоглиандов — порфиринов, например гемоглобина.

В биосфере происходит круговорот азота. Азотный цикл имеет жизненно важное значение для сельского хозяйства.

Необходимо отметить еще одно важное в биологическом плане свойство азота — его растворимость в воде почти такая же, как у кислорода. Присутствие избытка азота в крови может быть причиной развития кессонной болезни. При быстром подъеме водолазов происходит резкое падение давления, соответственно падает растворимость азота в крови (закон Генри), и пузырьки элементного азота, выходящие из крови, закупоривают мелкие сосуды, что может привести к параличу и смерти.

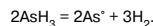
По содержанию в организме человека (0,95%) фосфор относится к макроэлементам. Фосфор — элемент-орга-

50a 50. Биологическая роль p-элементов VA-группы (мышьяк, сурьма, висмут). Применение их в медицине

По содержанию в организме человека мышьяк относится к микроэлементам. Он концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах. Больше всего мышьяка содержится в мозговой ткани и в мышцах. Мышьяк накапливается в костях и волосах и в течение нескольких лет не выводится из них полностью. Эта особенность используется в судебной экспертизе для выяснения вопроса, имело ли место отравление соединениями мышьяка.

Определение мышьяка в биологическом материале проводят в несложном приборе по реакции Марша: к биологическому объекту добавляют цинк и соляную кислоту. Выделяющийся при реакции водород восстанавливает любое соединение мышьяка до арсина.

Если выделяющийся водород содержит примесь арсина, то при нагревании газовой смеси происходит разложение AsH_3 :



и на стенках трубки для газовой выделения образуется черный блестящий налет мышьяка — «мышьяковое зеркало». Реакция Марша весьма чувствительна и позволяет обнаружить $7 \cdot 10^{-7}$ г мышьяка.

В относительно больших дозах соединения мышьяка очень ядовиты. Как уже упоминалось, токсическое действие соединений мышьяка обусловлено блокированием сульфгидрильных групп ферментов и других биологически активных веществ.

По содержанию в организме человека (10%) сурьма и висмут относятся к микроэлементам. По классификации В. В. Ковальского сурьму и висмут относят к той групп-

51a 51. Биологическая роль p-элементов VIA-группы. Применение их соединений в медицине

По содержанию в организме человека (62%) кислород относится к макроэлементам. Он незаменим и относится к числу важнейших элементов, составляющих основу живых систем, т. е. является органоэлементами. Кислород входит в состав огромного числа молекул, начиная от простейших и кончая биополимерами. Велика роль кислорода в процессах жизнедеятельности, так как окисление кислородом питательных веществ (углеводов, белков, жиров) служит источником энергии, необходимой для работы органов и тканей живых организмов. Большинство окислительно-восстановительных реакций в организме протекает при участии кислорода и его активных форм.

Фагоцитарные (защитные) функции организма также связаны с наличием кислорода, и уменьшение содержания кислорода в организме понижает его защитные свойства. В фагоцитах (клетках, способных захватывать и переваривать посторонние тела) кислород O_2 восстанавливается до супероксид-иона.

В медицинской практике кислород применяют для вдыхания при болезненных состояниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью (гипоксией), заболеваниях дыхательных путей, сердечно-сосудистой системы, отравлениях оксидом углерода (II) CO, синильной кислотой HCN, а также при заболеваниях с нарушениями функций дыхания.

Широко используется в клинической практике гипербарическая оксигенация — применение кислорода под повышенным давлением.

Аллотропную модификацию кислорода — озон O_3 как очень сильный окислитель используют для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха и очистки питьевой воды.

52a 52. Биологическая роль p-элементов VIIA-группы. Применение их соединений в медицине (фтор и хлор)

По содержанию в организме человека хлор (0,15%) относится к макроэлементам, в то время как остальные элементы этой группы являются микроэлементами (содержание — $10^{-5}\%$). Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Хлор и йод относятся к незаменимым элементам, а остальные являются постоянными составными частями тканей.

Масса фтора в организме человека — около 7 мг ($\sim 10^{-5}\%$). Соединения фтора концентрируются в костной ткани, ногтях, зубах. В состав зубов входит около 0,01% фтора, причем большая часть приходится на эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фтор-апатита. Недостаток фтора в организме приводит к кариесу зубов.

Интерес к биологическому действию фтора связан прежде всего с проблемой зубных болезней, так как фтор предохраняет зубы от кариеса. Минеральную основу зубных тканей (дентина) составляют гидроксипапатит, хлорапатит и фторапатит. Очень часто разрушению подвергается не внешняя поверхность зуба, покрытая слоем эмали, а внутренние участки дентина, обнаженные при повреждении эмали. Имеются предположения, что пока эмаль повреждена незначительно, введение фторида натрия способствует образованию фторапатита, облегчая реминерализацию начавшегося повреждения.

Фторид натрия NaF употребляют в медицинской практике в качестве местнодействующего наружного средства. Применение NaF основано на образовании фторапатита. При этом происходит одновременно и подщелачивание среды ротовой полости, что способствует нейтрализации кислот, вырабатываемых бактериями.

506 не микроэлементов, которые постоянно находятся в живых организмах, но физиологическая и биохимическая роль которых практически не выяснена.

Физиологическая роль сурьмы, очевидно, подобна мышьяку. Ионы мышьяка As и сурьмы Sb и в меньшей степени висмут Bi являются синергистами. Так, известно, что в биогеохимических провинциях с избытком мышьяка в организмах увеличивается содержание не только мышьяка, но и сурьмы. При этом оба элемента накапливаются в шитовидной железе жителей, угнетают ее функцию и вызывают эндемический зоб. Синергизм мышьяка и сурьмы связан с их способностью к образованию соединений с серосодержащими лигандами. Висмут же более склонен связываться с лигандами, содержащими аминогруппы. Так, попадание растворимых соединений висмута в организм приводит к угнетению ферментов амино- и карбоксипептидазы.

Поступление внутрь организма водорастворимых соединений сурьмы, например стибина SbH_3 , оказывает токсический эффект подобно соединениям мышьяка. Токсичны и соединения висмута при инъекции. Например, для собак смертельная доза составляет 6 мг/кг массы. Однако при попадании большинства соединений сурьмы и висмута в пищеварительный тракт они практически не оказывают ядовитого действия. Слабая токсичность этих соединений обусловлена тем, что соли Sb (III), Bi (III) в пищеварительном тракте подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, которые не всасываются в стенки желудочно-кишечного тракта.

На этом основано применение лекарственных препаратов сурьмы и висмута, например, нитрата висмута основного.

526 Вреден не только недостаток, но и избыток фтора. При содержании фтора в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается, и появляются другие симптомы хронического отравления фтором — повышение хрупкости костей, костные деформации и общее истощение организма. Возникающее в этом случае заболевание называется флюорозом (фторозом).

В организме человека содержится около 100 г (2790 ммоль) хлора. Хлорид-ионы играют важную биологическую роль. Они активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны, участвуют в поддержании осмотического равновесия.

Хлорид-ион имеет оптимальный радиус для проникновения через мембрану клеток. Именно этим объясняется его совместное участие с ионами Na и K в создании определенного осмотического давления и регуляции водно-солевого обмена. Суточная потребность в натрия хлориде составляет 5—10 г. Как уже рассматривалось, NaCl необходим для выработки соляной кислоты в желудке. Помимо важной роли соляной кислоты в процессе пищеварения, она уничтожает различные болезнетворные бактерии (холеры, тифа).

Если в желудок с большим количеством воды попадают бактерии, то вследствие разбавления HCl не оказывает антибактериального действия, и бактерии выживают. Это приводит к заболеванию организма. Поэтому во время эпидемий особенно опасна сырая вода. При недостаточном количестве соляной кислоты в желудке повышается pH и нарушается нормальное пищеварение, что тяжело отражается на здоровье человека. При пониженной кислотности желудочного сока в медицинской практике используют разбавленный раствор соляной кислоты. При воспалении желудка (гастрите), язвенной болезни секреция желудочного сока увеличивается, повышается его кислотность.

496 ноген и играет исключительно важную роль в обмене веществ. В форме фосфата фосфор представляет собой необходимый компонент внутриклеточной АТФ. Он входит в состав белков (0,5—0,6%), нуклеиновых кислот, нуклеотидов и других биологически активных соединений. Фосфор является основой скелета животных и человека (кальций ортофосфат, гидроксилатапатит), зубов (гидроксилатапатит, фторатапатит).

Многие реакции биосинтеза осуществляются благодаря переносу фосфатных групп от высокоэнергетического акцептора к низкоэнергетическому. Фосфатная буферная система является одной из основных буферных систем крови. Живые организмы не могут обходиться без фосфора. Значение фосфора состоит в том, что сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии без предварительного фосфорилирования.

Обмен фосфора в организме тесно связан с обменом кальция. Это подтверждается уменьшением количества неорганического фосфора при увеличении содержания кальция в крови (антагонизм).

Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. Фосфор настолько распространен в пищевых продуктах, что случаи его явной недостаточности (фосфатный голод) практически неизвестны. Однако далеко не весь фосфор, содержащийся в пищевых продуктах, может всасываться, поскольку его всасывание зависит от многих факторов: pH, соотношения между содержанием кальция и фосфора в пище, наличия в пище жирных кислот, но в первую очередь — от содержания витамина D.

Целый ряд соединений фосфора используют в качестве лекарственных препаратов.

Следует отметить, что фосфорорганические соединения, содержащие связь C—P, являются сильными нервно-паралитическими ядами, входят в состав боевых отравляющих веществ.

516 По содержанию в организме человека (0,16%) сера относится к макроэлементам. Как и кислород, она жизненно необходима. Суточная потребность взрослого человека в сере — около 4—5 г. Сера входит в состав многих биомолекул — белков, аминокислот (цистина, цистеина, метионина и др.), гормонов (инсулина), витаминов (витамин В₁). Много серы содержится в каротине волос, костях, нервной ткани.

В живых организмах сера, входящая в состав аминокислот, окисляется. Конечными продуктами этого процесса преимущественно являются сульфаты. Кроме того, образуются тиосульфаты, цементная сера и политионовые кислоты.

По содержанию в организме (10^{-5} — $10^{-7}\%$) селен относится к микроэлементам. Некоторые исследователи относят его к жизненно необходимым элементам.

Селен поступает с пищей — 55—110 мг в год. Селен в основном концентрируется в печени и почках. Концентрация селена в крови составляет 0,001—0,004 ммоль/л.

Несомненна связь селена с серой в живых организмах. При больших дозах селен в первую очередь накапливается в ногтях и волосах, основу которых составляют серосодержащие аминокислоты.

Известна и способность селена предохранять организм от отравления ртутью Hg и кадмием Cd. Селен способствует связыванию этих токсичных металлов с другими активными центрами, с теми, на которые их токсическое действие не влияет. Интересен факт взаимосвязи между высоким содержанием селена в рационе и низкой смертностью от рака.

В больших дозах селен токсичен. Распад соединений селена в организме животных приводит к выделению высокотоксичного диметилселена, имеющего чесночный запах.

53a **53. Биологическая роль р-элементов VIIA-группы. Применение их соединений в медицине (бром, йод)**

Масса брома в организме человека – около 7 мг. Он локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в первую очередь в гипофизе. Биологическая роль соединений брома в нормальной жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена. Соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников. При введении в организм бромид-ионов наиболее чувствительной оказывается центральная нервная система. Бромид-ионы равномерно накапливаются в различных отделах мозга и действуют успокаивающе при повышенной возбудимости. Они способствуют восстановлению нарушенного равновесия между процессами возбуждения и торможения.

Бромид-ионы легко всасываются в желудочно-кишечном тракте. Токсичность бромид-ионов невысока. Вследствие медленного выведения из организма (в течение 30–60 суток) они могут накапливаться (кумуляировать), что приводит к развитию хронического отравления, которое называется бромизмом. При проявлении признаков хронического отравления бромом немедленно прекращают прием бромидных препаратов. Кроме того, вводят большое количество хлорида натрия (до 25 г в сутки), чтобы увеличить скорость выделения бромид-ионов (принцип Ле Шателье), и назначают обильное питье. В связи с различной индивидуальной чувствительностью дозировка препаратов брома меняется в пределах от 0,05 до 2,0 г.

Йод относится к числу незаменимых биогенных элементов и его соединения играют важную роль в процессах обмена веществ. Йод влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов. В организме человека

54a **54. Аэрозоли**

Аэрозолями называются дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой.

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы различают туманы — аэрозоли с жидкой дисперсной фазой; дымы, пыли — аэрозоли с твердой дисперсной фазой; смоги — аэрозоли со смешанной дисперсной фазой.

Размеры частиц дисперсной фазы аэрозолей в соответствии с классификацией дисперсных систем колеблются в пределах от 10^{-7} до 10^{-9} м.

Как и другие дисперсные системы, аэрозоли получают двумя методами: конденсационными и диспергационными.

Конденсационный метод

Дисперсную фазу получают из парообразной путем физического процесса конденсации молекул до частиц коллоидного размера.

Диспергационные методы

Частицы коллоидных размеров получают измельчением более крупных агрегатов.

Аэрозоли обладают способностью рассеивать свет. У частиц дисперсной фазы аэрозолей отсутствует двойной электрический слой, однако частицы дисперсной фазы очень часто несут электрический заряд. Заряд возникает в результате трения или вследствие адсорбции ионов газа. Необходимо отметить, что очень часто частицы аэрозоля (мелкие и крупные) несут заряд противоположного знака. Разделение частиц по размерам в больших объемах аэрозолей по высоте может привести к возникновению электрического поля большой напряженности. Таким образом, в облаках возникает электрический разряд — молния.

55a **55. Эмульсии**

Эмульсиями называются микрогетерогенные системы, у которых дисперсная фаза и дисперсионная среда представляют собой несмешивающиеся жидкости.

Размеры частиц дисперсной фазы — капелек жидкости — находятся в пределах от 10^{-4} до 10^{-6} м.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии: разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные.

В зависимости от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды различают:

- 1) эмульсии неполярной жидкости (ДФ) в полярной (ДС) — прямые эмульсии, называемые эмульсиями первого рода или эмульсиями типа «масло/вода» (М/В);
- 2) эмульсии полярной жидкости (ДФ) в неполярной (ДС) — обратные эмульсии, называемые эмульсиями второго рода или эмульсиями типа «вода/масло» (В/М).

Здесь ДФ и ДС — дисперсная фаза и дисперсионная среда соответственно, «вода» — любая полярная жидкость, «масло» — неполярная.

Тип эмульсии можно установить:

- 1) измерением электрической проводимости;
- 2) смешением с избытком полярной или неполярной жидкости;
- 3) окрашиванием водорастворимыми или жирорастворимыми красителями;
- 4) по смачиванию и растеканию капли эмульсии на гидрофобной или гидрофильной поверхности.

Эмульсии, как и другие дисперсные системы, можно получать методами конденсации и диспергирования.

Эмульсии как грубые дисперсии — кинетически и агрегативно-неустойчивые системы. При столкновении капелек дисперсной фазы происходит их слияние (коалесценция). В результате коалесценции эмульсия распадается на две непрерывные жидкие фазы.

56a **56. Коллоидные ПАВ**

Коллоидными ПАВ называются вещества, которые с одним и тем же растворителем в зависимости от условий образуют истинный и коллоидный раствор.

Как было уже сказано, молекулы ПАВ амфифильны. Они состоят из неполярных и полярных группировок. У неполярных радикалов, например, углеводородных цепей, отсутствует сродство к полярному растворителю — воде, у полярных групп оно достаточно велико. Между неполярными группами существует гидрофобное (вандер-ваальсово) взаимодействие. При длине цепи приблизительно в 10^{22} углеродных атома за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов и сильного взаимодействия полярных групп с водой происходит ассоциация молекул ПАВ и образуются мицеллы.

Минимальная концентрация коллоидного ПАВ, начиная с которой в его растворе происходит образование мицелл, получила название критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Форма образующихся мицелл зависит от концентрации раствора. При небольших концентрациях коллоидного ПАВ образуются сферические мицеллы. Повышение концентрации раствора коллоидного ПАВ приводит сначала к росту их числа, а затем и к изменению формы. При более высоких концентрациях вместо сферических мицелл образуются цилиндрические и пластинчатые.

Значение ККМ зависит от различных факторов: природы коллоидного ПАВ, температуры и присутствия примесей посторонних веществ, особенно электролитов.

ККМ можно определить по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности по изменениям осмотического давления, поверхностного натяжения, электрической проводимости, оптических характеристик. Так как при переходе «ис-

546 Аэрозоли — кинетически и агрегативно-неустойчивые системы, так как на границе раздела фаз отсутствует двойной электрический слой. Поэтому аэрозоли коагулируют с большей скоростью, чем лиозоли.

В медицине аэрозоли применяются в ингаляционной терапии, для защиты поврежденных кожных покровов, дезинфекции.

Иногда образование аэрозолей крайне нежелательно. Опасные для здоровья людей аэрозоли образуются в литейном, керамическом производствах, при добыче и переработке различных полезных ископаемых (руды, угля, асбеста и др.). Аэрозоли, содержащие частицы угля, вызывают заболевание легких — антракоз, кремния (IV) оксида — силикоз, асбеста — асбестоз. Аллергические заболевания вызываются аэрозолями, образованными цветочной пылью растений, пылью, образующейся при переработке хлопка, льна, конопли и т. д. Взвеси бактерий, плесеней и вирусов — микробиологические или бактериальные аэрозоли — являются одним из путей передачи инфекционных болезней: туберкулеза легких, гриппа, острых респираторных заболеваний. Вредное воздействие на человеческий организм оказывают аэрозоли, образующиеся при сгорании топлива, дисперсная фаза которых состоит из сажи, смол, золы, канцерогенных углеводородов. Особенно опасны для здоровья смолы.

Поэтому борьба с запыленностью и загрязненностью атмосферы приобретает все большее значение. Очистка воздуха от аэрозолей достигается введением безотходных технологий — улавливанием частиц дисперсной фазы с использованием фильтров, циклонов (центробежных пылеуловителей), электрического поля высокового напряжения.

566 тинный раствор — коллоидный раствор» изменяется размер кинетически активных частиц (ионов, молекул, мицелл) и их число, то на графике «свойство — концентрация» появляется точка излома, отвечающая ККМ.

Одним из важнейших свойств растворов коллоидных ПАВ, из-за которых они находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства и в медицине, является солиubilизация. Механизм солиubilизации заключается в растворении неполярных веществ в гидрофобном ядре мицелл.

Явление солиubilизации широко используется в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой промышленности, в фармацевтической (для получения жидких форм лекарственных веществ). В системе «вода — фосфолипид» при встряхивании, перемешивании образуются сферические мицеллы — липосомы. Молекулы фосфолипидов образуют в липосомах бислойную мембрану, в которой полярные группы обращены к воде, а неполярные друг к другу. Липосомы можно рассматривать как модель биологических мембран. С их помощью можно изучать проницаемость мембран и влияние на нее разного рода факторов для различных соединений.

Липосомы широко используются для направленной доставки лекарственных веществ к тем или иным органам или зонам поражения. С помощью липосом можно транспортировать лекарственные вещества внутрь клеток. Липосомальные мембраны используются в иммунологических исследованиях при изучении взаимодействия между антителами и антигенами.

536 содержится около 25 мг йода. Из общего количества йода в организме больше половины находится в щитовидной железе. Почти весь йод, содержащийся в этой железе, находится в связанном состоянии (в виде гормонов) и только около 1% его находится в виде йодид-иона. Щитовидная железа способна концентрировать I⁻ в 25 раз — по сравнению с содержанием его в плазме. Щитовидная железа секретирует гормоны тироксин и трийодтиронин.

Пониженная активность щитовидной железы (гипотиреоз) может быть связана с уменьшением ее способности накапливать йодид-ионы, а также с недостатком в пище йода (эндемический зоб). При эндемическом зобе назначают препараты йода: (йодид калия KI или йодид натрия NaI) в дозах, соответствующих суточной потребности человека в йоде (0,001 г калия йодида). В районах, где имеется дефицит йода, для профилактики эндемического зоба добавляют к поваренной соли NaI или KI (1—2,5 г на 100 кг). При повышенной активности щитовидной железы (гипертиреоз) вследствие избыточного синтеза тиреоидных гормонов наблюдается ненормально увеличенная скорость метаболических процессов.

При неэффективности указанных препаратов для лечения гипертиреоза применяют препарат радиоактивного йода ¹³¹I, излучение которого разрушает фолликулы щитовидной железы и уменьшает тем самым избыточный синтез гормонов. Все р-элементы VIIA-группы физиологически активны, а хлор и йод незаменимы для жизнедеятельности организма. Фтор считают элементом, необходимым для нормального функционирования живых организмов.

В организме галогены взаимозамещаемы, при этом наблюдаются случаи как синергизма, так и антагонизма.

556 Для повышения устойчивости эмульсий используют стабилизаторы — эмульгаторы. Это ПАВ, которые в результате адсорбции на границе раздела фаз снижают величину межфазного натяжения и образуют механически прочную адсорбционную пленку. Если эмульгатор — ионогенное ПАВ, то он сообщает каплям дисперсной фазы электрический заряд одинакового знака, и капельки отталкиваются.

Тип образующейся эмульсии зависит от свойств эмульгатора. Дисперсионной средой всегда оказывается та жидкость, которая лучше растворяет или смачивает эмульгатор. В качестве эмульгаторов используют соли высших жирных кислот, сложные эфиры высших жирных кислот и многоатомных спиртов, длинноцепочечные амины.

Эмульсии широко встречаются в природе. Эмульсиями являются молоко, сливки, сметана, сливочное масло, яичный желток, млечный сок растений, сырая нефть.

Эмульсии, содержащие лекарственные вещества, широко применяются в медицине: первого рода (M/B) для внутреннего применения, второго рода (B/M) — для наружного.

Известно, что растительные и животные жиры лучше усваиваются организмом в эмульгированном виде (молоко). В качестве эмульгаторов в этом случае выступают производные холевои и дезоксихолевои кислоты.

Иногда возникает потребность разрушить образовавшуюся эмульсию. Разрушение эмульсии называют деэмульгированием. Деэмульгирование проводят повышением и понижением температуры, воздействием электрического поля, центрифугированием, добавлением электролитов и особых веществ — деэмульгаторов. Деэмульгаторы представляют собой ПАВ с большей поверхностной активностью, чем эмульгаторы, но не обладающие способностью образовывать механически прочный адсорбционный слой.