



ФГБОУ ВО

**«Красноярский государственный медицинский университет
имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого»**

Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Кафедра биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и
токсикологической химии**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Лектор: к.х.н., доцент Ендржиевская – Шурыгина
Виктория Юлиановна**

ЛЕКЦИЯ № 34 по дисциплине «Физическая химия» для студентов 2 курса, обучающихся по специальности 30.05.03 - «Медицинская кибернетика»

Реакции с нетермической активацией

Автоколебательные биохимические процессы

Фотохимия . Фотохимические и фотофизические процессы. Понятия о флуоресценции и фосфоресценции. Закон Ламберта - Бера. Закон Гротгуса - Дрепера. Закон Вант-Гоффа. Закон Эйнштейна - Штарка

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

**Периодические процессы
чрезвычайно широко
распространены в природе. Восход
и заход солнца, смена времен года,
суточные колебания температуры,
морские приливы и отливы.
Наиболее подробно периодические
явления изучаются в курсе физики -
это механические, акустические и
электромагнитные колебания**

**Однако уже в конце XVII в.
Роберт Бойль наблюдал
периодические вспышки
свечения при окислении
паров фосфора [1. Harvey E.N.
A History of Luminescence: From the
Earliest Times Until 1900 // Amer.
Phil.Soc., Phil. 1957. 432 p.].**

Гетерогенные колебательные реакции, например, периодическое растворение металлической проволоки в азотной кислоте, так называемый “железный нерв” [2]. Железо не реагирует с концентрированной кислотой вследствие образования на его поверхности прочной оксидной пленки. В месте нарушения целостности защитного покрытия возникает участок, подверженный кислотному разложению, о котором судят по газовыделению. Разрушить пленку можно двумя способами: механически либо электрохимически

Электрохимический метод - прикосновением палочки из активного металла (цинк) или прикосновением проволоки к отрицательному полюсу источника постоянного напряжения (катодная поляризация). Активная зона распространяется по длине проволоки в обе стороны от точки разрушения. Внешне явление напоминает распространение импульса нервного возбуждения, за что и получило свое название. Спустя некоторое время поверхность вновь покрывается пленкой и процесс распространения импульса можно начинать снова

Другим примером может служить колебательное выделение газа при разложении **пероксида водорода на металлической ртути**.

Поверхность ртутной капли в ходе реакции периодически покрывается **оксидной пленкой**, что вызывает ***изменение поверхностного натяжения***, приводящее, в свою очередь, к ***изменению формы самой капли***. Внешне это явление ***напоминает сердечные сокращения и названо поэтому “ртутным сердцем”***.

**Было замечено пульсирующее
выделение *оксида углерода* в
ходе **разложения муравьиной
кислоты в смеси с серной и
азотной**. **Колебательный
характер выделения газа
обусловлен мгновенным
снятием пересыщения.****

**В системе, помимо
периодического бурного
газовыделения, наблюдалось
кратковременное
многократное окрашивание
раствора в синий цвет за счет
образования неустойчивого**



Объектом пристального внимания
являлась широко известная реакция
окисления лимонной кислоты
броматом калия, катализируемая
ионами церия (IV), которую открыл
Б.П.Белоусов в 1951 г. В ходе реакции
наблюдалось многократное изменение
окраски раствора от желтой в
бесцветную и обратно, отвечающее
переходу Ce (IV) в Ce (III)

**Исследования Белоусова
были подхвачены**

**А.М.Жаботинским, которому,
однако, пришлось заново
открывать известные еще
Белоусову явления и
эффекты.**

**Широкой научной
общественности реакция
стала известна по работам
Жаботинского, поэтому в
современной научной
литературе ее называют
реакцией Белоусова -
Жаботинского**

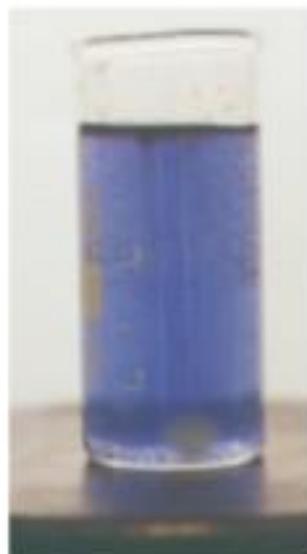
**Изменение цвета
реакционной смеси в
реакции Белоусова —
Жаботинского с
ферроином**



$t = 0$



$t = 5\text{s}$



$t = 10\text{s}$



$t = 15\text{s}$



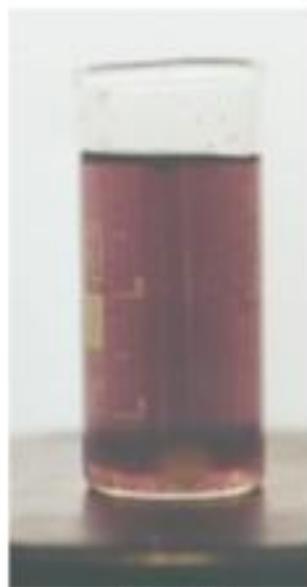
$t = 20\text{s}$



$t = 25\text{s}$



$t = 30\text{s}$



$t = 35\text{s}$

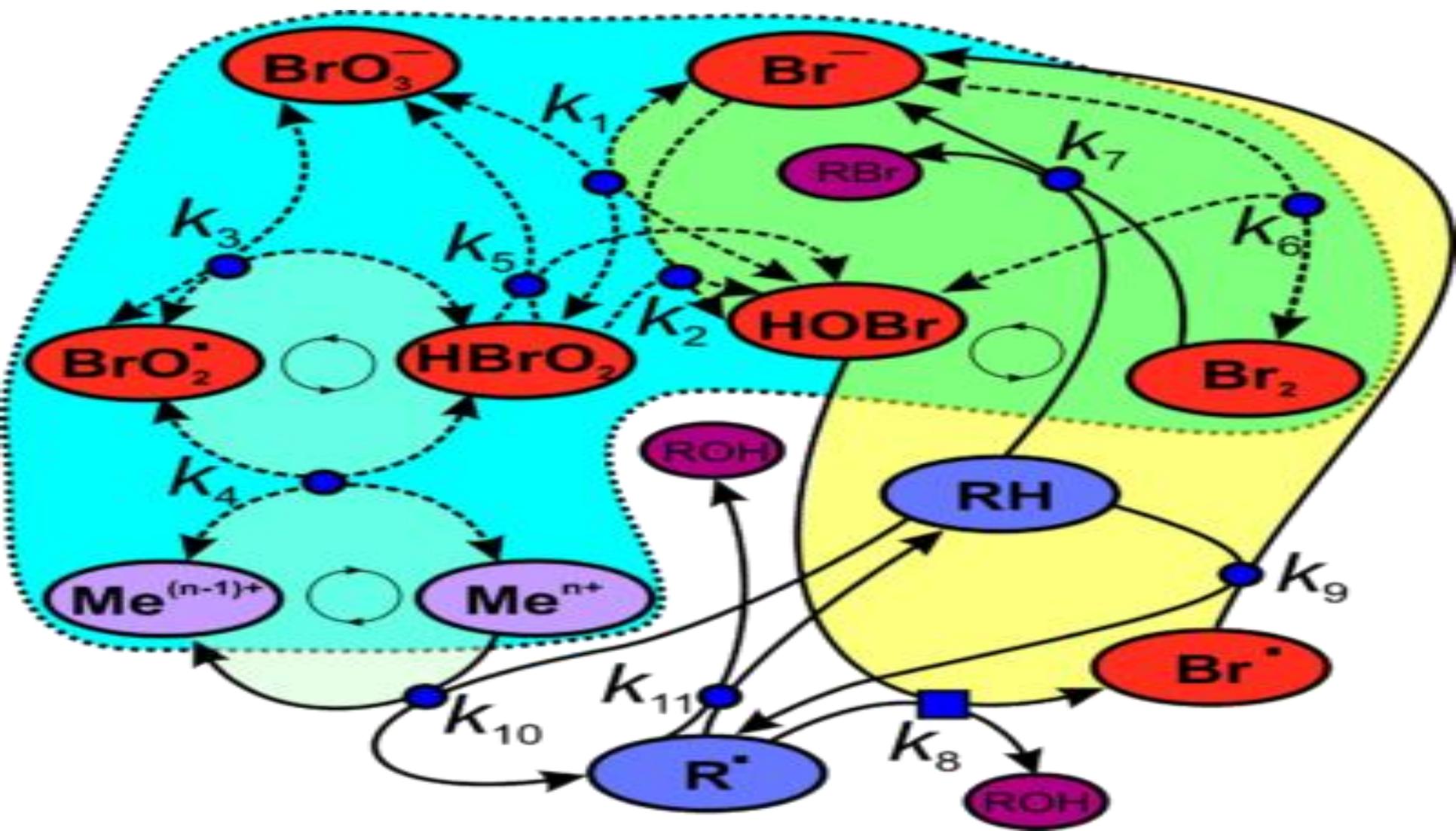


$t = 40\text{s}$



$t = 45\text{s}$

Графическая схема механизма реакции Белоусова-Жаботинского



Автоколебания открыты и в ряде других систем. Исследовано окисление малоновой кислоты и пероксида водорода иодатом калия, катализируемое ионами марганца (II). В ходе реакции образуется молекулярный йод, поэтому окраска раствора периодически меняется из бесцветной в желтую и обратно. В присутствии крахмала возникает дополнительное синее окрашивание (трехцветный колебательный цикл).

С кинетической точки зрения колебательные реакции – это сложные многостадийные *последовательно-параллельные процессы*. Характерная особенность таких реакций – *колебания концентраций некоторых веществ*.

При биохимических процессах в клетке одновременно протекает множество химических реакций, причем находящиеся в системе вещества являются реагентами или продуктами не одной, а нескольких реакций. В этих случаях говорят о сопряженных реакциях

Сопряженными называют реакции, каждая из которых происходит **только при условии протекания другой реакции**, причем **обе реакции имеют общий промежуточный продукт**

В сопряженных реакциях такой продукт может играть роль катализатора или ингибитора для химических превращений, протекающих в клетке. При этом может наблюдаться явление

автокатализа или

автоингибирования

Автокатализ — это

**самоускорение реакции,
обусловленное накоплением
конечного или**

**промежуточного продукта,
обладающего**

**каталитическим действием
на данную реакцию**

Например, скорость реакции



по мере накопления **продукта Z**
будет возрастать, но после
значительного *расходования*
исходного вещества X
скорость реакции начнет
уменьшаться

Такое явление

называется

автоингибированием,

т. е.

самозатормаживанием

реакции

При наличии в системе
сопряженных реакций
автокатализа и
автоингибирования в ней
может наблюдаться принципиально
новое кинетическое явление -
автоколебательный
режим течения сложной
химической реакции

Рассмотрим биохимический процесс *превращения вещества A в продукт P*, который включает систему сопряженных реакций и в котором наблюдаются **автокатализ** и **автоингибирование**.



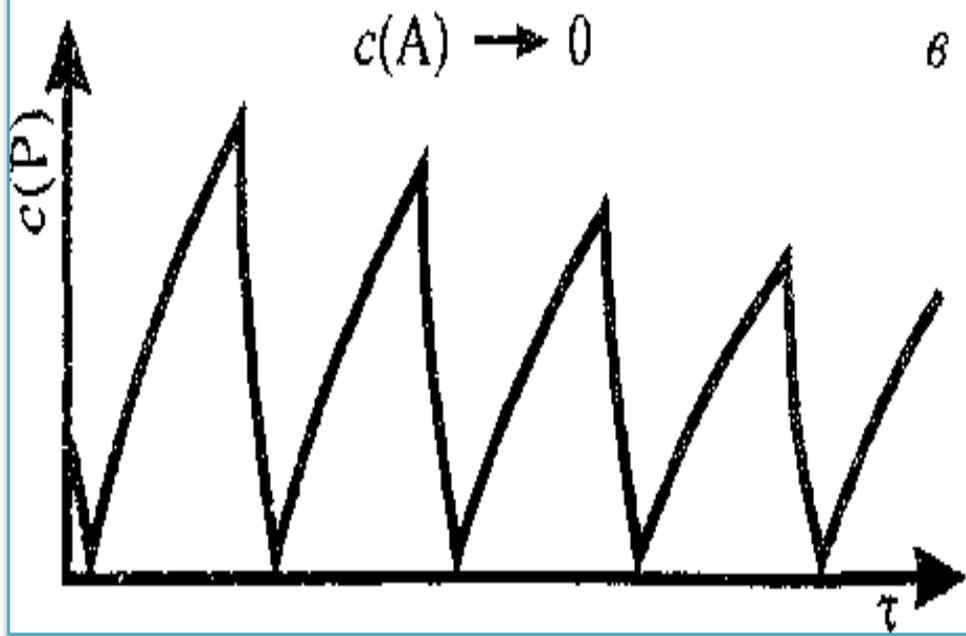
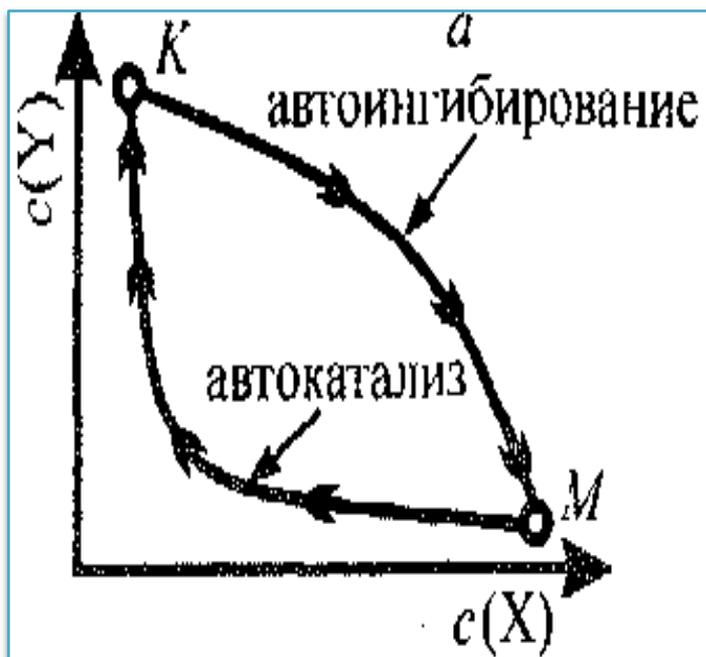


Рис. 5.8. Изменения концентраций в реакции $A \rightarrow P$:

a – промежуточных веществ X и Y ;
б – незатухающие автоколебания $c(P)$;
в – затухающие автоколебания $c(P)$

Особый интерес представляет реакция II стадии. Для неё характерны явления **автокатализа и автоингибирования.**

Поэтому концентрация вещества Z вначале будет возрастать (автокатализ), но до определенного предела (точка K на рис. а) из-за **уменьшения** в системе концентрации вещества X вследствие **автоингибирования**, после чего $c(Z)$ падает, а $c(X)$ возрастает, также до определенного предела (точка M), когда опять начнет увеличиваться $c(Z)$ (**автокатализ**) и падать $c(X)$.

**Вывод: в результате
реакций концентрации
промежуточных
соединений **X** и **Z** в
системе будут
изменяться
циклически**

Кинетический режим называется автоколебательным, при котором циклические изменения концентраций промежуточных соединений, и в первую очередь вещества Y, будут влиять на скорость образования конечного продукта P, концентрация которого в системе также будет изменяться периодически во времени: то нарастать, то падать

**Если концентрация
исходного вещества А в
системе поддерживается
постоянной (стационарное
состояние), то
автоколебательный режим
устойчив во времени
(рис.б)**

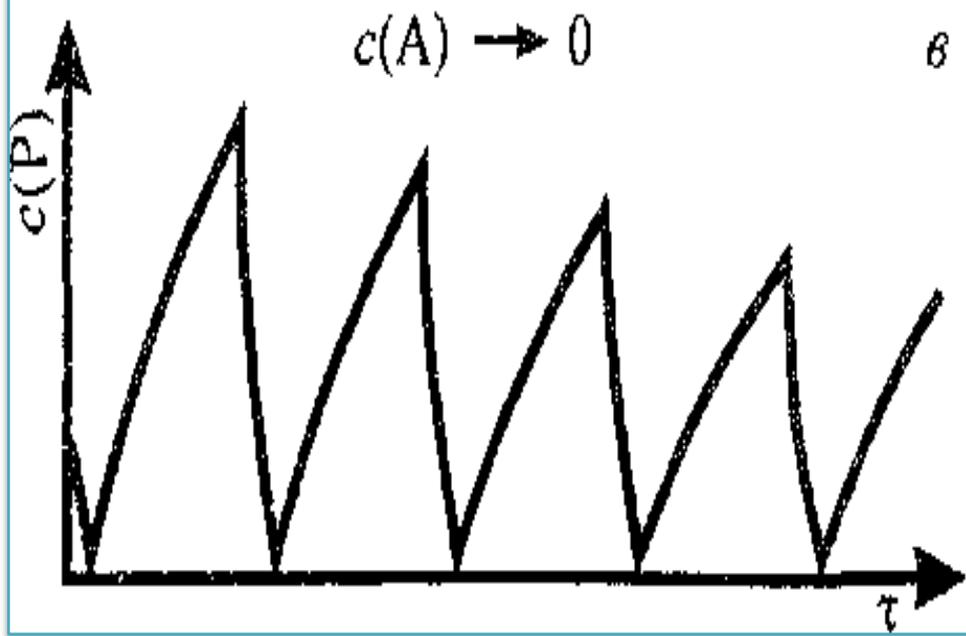
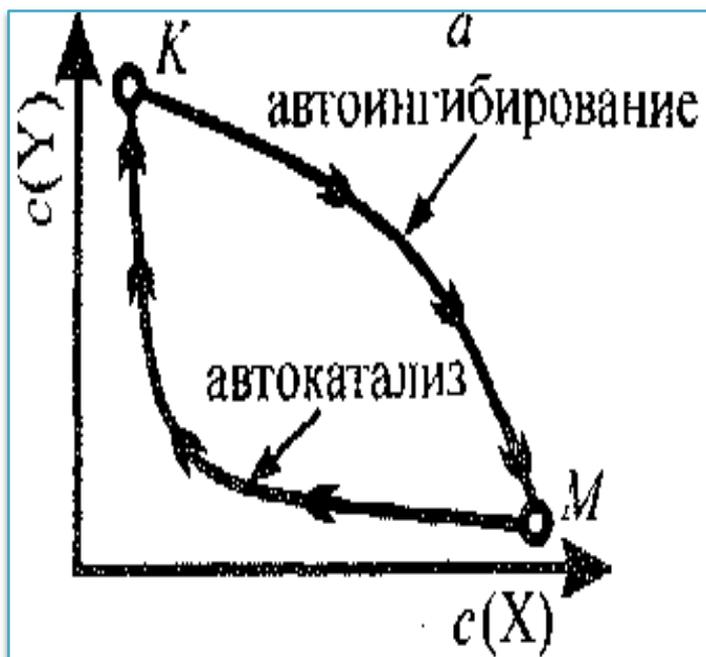


Рис. 5.8. Изменения концентраций в реакции $A \rightarrow P$:

a - промежуточных веществ X и Y ;
 b - незатухающие автоколебания $c(P)$;
 $в$ - затухающие автоколебания $c(P)$

**Если $c(A)$ уменьшается
во времени, то
автоколебательный
режим носит
затухающий характер
(рис.в).**

**Незатухающие
автоколебания
биохимического процесса
являются условием
самоорганизации и
поддержания жизни в
организме!!!**

На всех уровнях организации живого, от молекулярного до **популяционного**, происходят незатухающие автоколебания какого-либо параметра во времени, например, **ферментативной активности, концентрации метаболитов или численности популяции**

**Вывод: незатухающие
биохимические
автоколебательные системы
следует рассматривать как
результат эволюции живого, как
наиболее оптимальную и
экономичную форму
жизнедеятельности.**

Экспериментально установлено, что
ГЛИКОЛИЗ происходит именно в
автоколебательном режиме.

Биохимия сердечной мышцы
также характеризуется
незатухающими автоколебаниями.

А *фибриляция сердечной мышцы* —
это ситуация, когда
автоколебательный механический
режим нарушен полностью

КАТАБОЛИЗМ ГЛЮКОЗЫ - ГЛИКОЛИЗ

Большинство углеводов, используемых в пищу, под действием ферментов пищеварительного тракта гидролизуются до глюкозы и фруктозы, которые поступают в клетки. Дальнейшие превращения моносахаридов в пировиноградную кислоту происходят в результате процесса *гликолиза*, включающего 10 реакций.

Катаболизм (от греч. *καταβολή*, «сбрасывание, разрушение»), или **энергетический обмен**, или

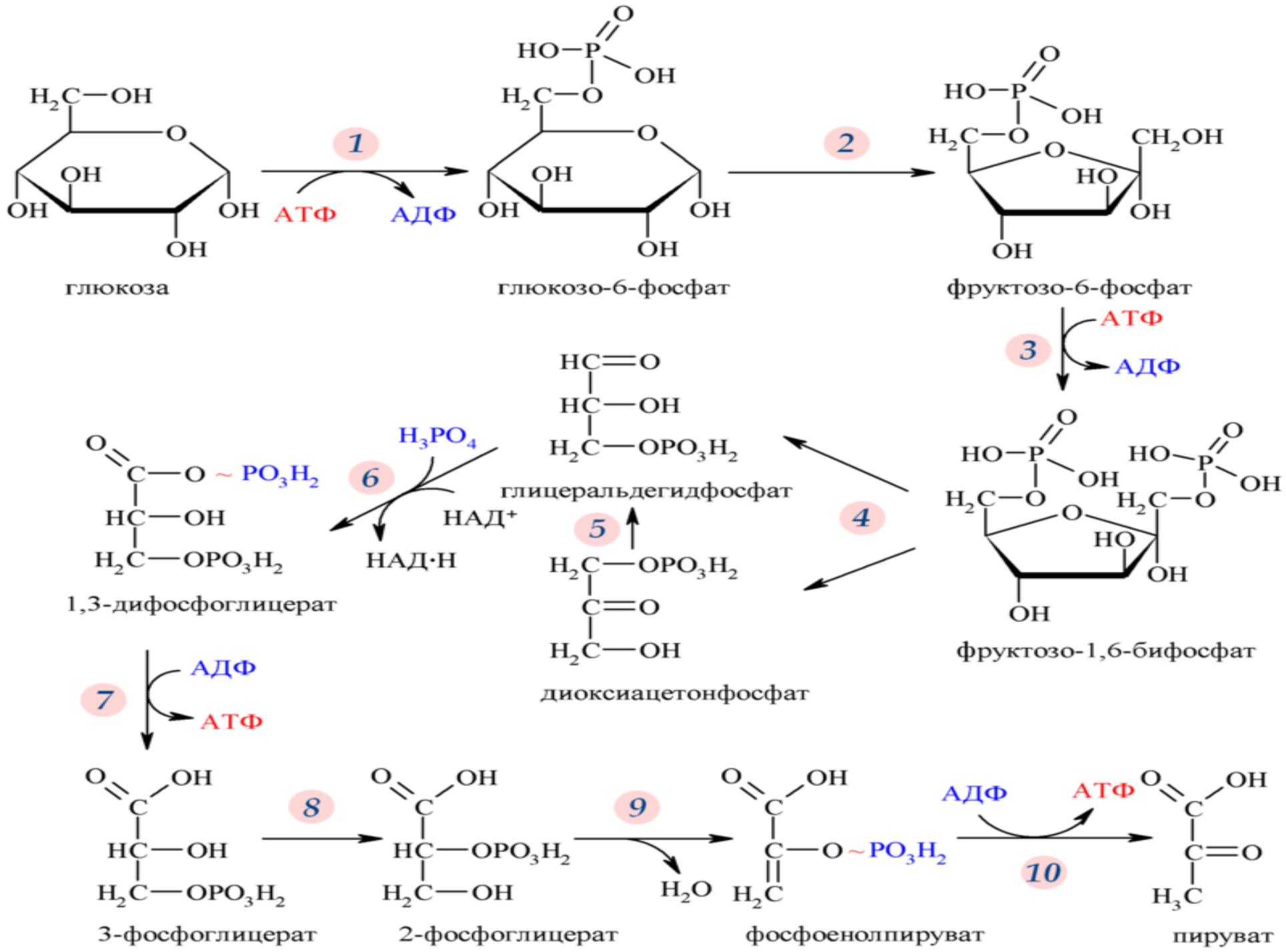
диссимиляция — процесс метаболического распада, разложения на более простые вещества (дифференциация) или окисления какого-либо вещества, обычно протекающий с **высвобождением энергии** в виде **тепла** и в виде АТФ.

Катаболические реакции лежат в основе диссимиляции: утраты сложными веществами своей специфичности для данного организма в результате распада до более простых.

Примерами катаболизма являются превращение этанола через стадии ацетальдегида (этанала) и уксусной кислоты (этановой кислоты) в углекислый газ и воду, или процесс гликолиза — превращение глюкозы в молочную кислоту либо пировиноградную кислоту и далее уже в дыхательном цикле — опять-таки в углекислый газ и воду.

Глико́лиз, или **путь Эмбдена — Мейергофа — Парнаса**^[1] (от греч. γλυκός — сладкий и греч. λύσις — расщепление) — процесс окисления глюкозы, при котором из одной молекулы глюкозы образуются две молекулы пировиноградной кислоты. Гликолиз состоит из цепи последовательных ферментативных реакций и сопровождается **запасанием энергии в форме АТФ и НАДН**. **Гликолиз** является универсальным путём катаболизма глюкозы и одним из трёх (наряду с пентозофосфатным путём и путём Энтнера — Дудорова) путей **окисления глюкозы, встречающихся в живых клетках**. Реакция гликолиза в суммарном виде выглядит следующим образом:
Глюкоза + 2НАД⁺ + 2АДФ + 2Pi → 2 пируват + 2НАДН + 2H⁺ + 2АТФ + 2H₂O^[2].

Кислород не требуется для протекания гликолиза. В аэробных условиях пировиноградная кислота далее декарбоксилируется, соединяется с коферментом А и вовлекается в цикл Кребса, а в анаэробных условиях или при гипоксии претерпевает дальнейшие превращения в ходе брожения^{[3][4]}.



На 10 стадии - реакция внутримолекулярной дисмутации за счет углеродных атомов - необратимая и сопровождаемая превращением енола в кетон. Кроме того, эта реакция **ЭКЗЭРГОНИЧЕСКАЯ**, причем на каждую молекулу глюкозы образуются две молекулы АТФ. Таким образом, в двух реакциях I этапа АТФ расходуется, а на III этапе АТФ синтезируется вдвое больше, чем было израсходовано. В итоге гликолиза клетка получает энергетический выигрыш.

Считается, что процесс гликолиза сформировался в период, когда в атмосфере Земли не было кислорода, т. е. в полностью анаэробных условиях

ВЫВОДЫ: 1) Незатухающие автоколебания, т. е. устойчивые периодические химические изменения в биосистемах, позволяют оптимально сочетать процессы возбуждения и торможения, напряжения и релаксации, активности и покоя.

**2) Кинетические исследования
необходимы для ПОНИМАНИЯ
процессов, развивающихся ВО
времени и происходящих в различных
живых системах, а также в
окружающей среде. Эти исследования
позволят найти причины и механизмы
таких процессов, а в тех случаях, когда
они вредны, изыскать методы их
предупреждения**

ДЛЯ

ЛЮБОЗНАТЕЛЬНЫХ

И НЕ ТОЛЬКО!

Л и т е р а т у р а

- 1. Harvey E.N. A History of Luminescence: From the Earliest Times Until 1900 // Amer. Phil.Soc., Phil. 1957. 432 p.**
- 2. Бонхеффер К.Ф. Об активации пассивного железа// Труды 4-го совещ. по электрохимии. М., 1959. С. 579.**
- 3. Bredig G., Weinmayr J. // Z. phys. Chem. 1903. Vol. 42. N 5. P. 601.**
- 4. Morgan J.S. // J. Chem. Soc. 1916. Vol. 109. P.274.**

- 5. Белоусов Б.П. // Химия и жизнь. 1982. № 7. С. 65.**
- 6. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М., 1974.**
- 7. Briggs T.S., Rauscher W.C. // J. Chem. Educ. 1973. Vol. 50. N 7. P. 496.**
- 8. Lotka A.J. // Phys. Chem. 1910. Vol. 14. P. 271.**
- 9. Prigogine I., Lefever R. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 795.**
- 10. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Справочник. М., 1988. С. 64-66.**

11. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М., 1990. С. 21-29, 80- 88.

12. Пригожин И. От существующего к возникающему. М., 1985. С. 105- 113.

13. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., 1973. 280 с.

14. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции М., 1986. С. 13-17.

15. Колебания и бегущие волны в химических системах/ Под ред. Р.Филда, М.Бургера. М., 1988. С. 213.

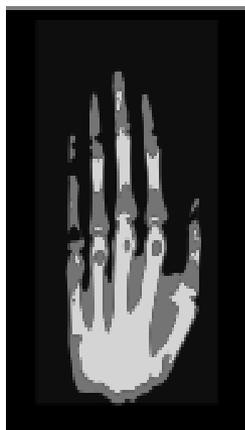
16. Физическая химия / Под ред. Б.П. Никольского. Л., 1987.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ реакции

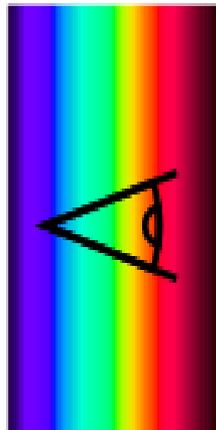
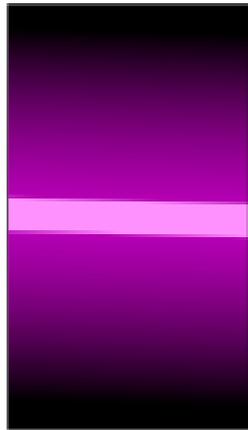
0.01nm



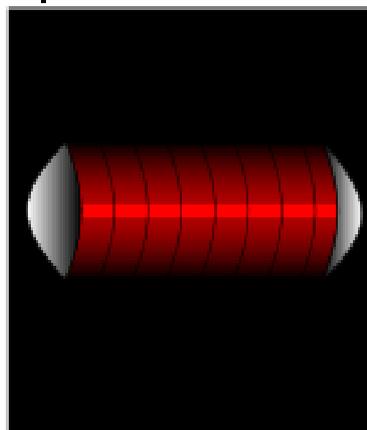
1nm



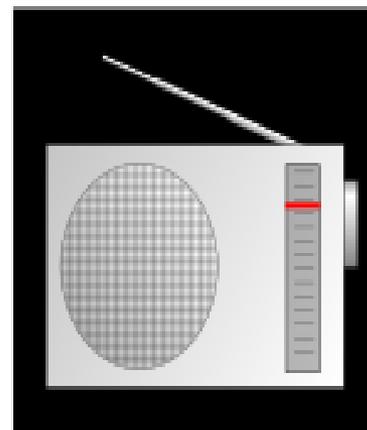
100nm



1 μ m

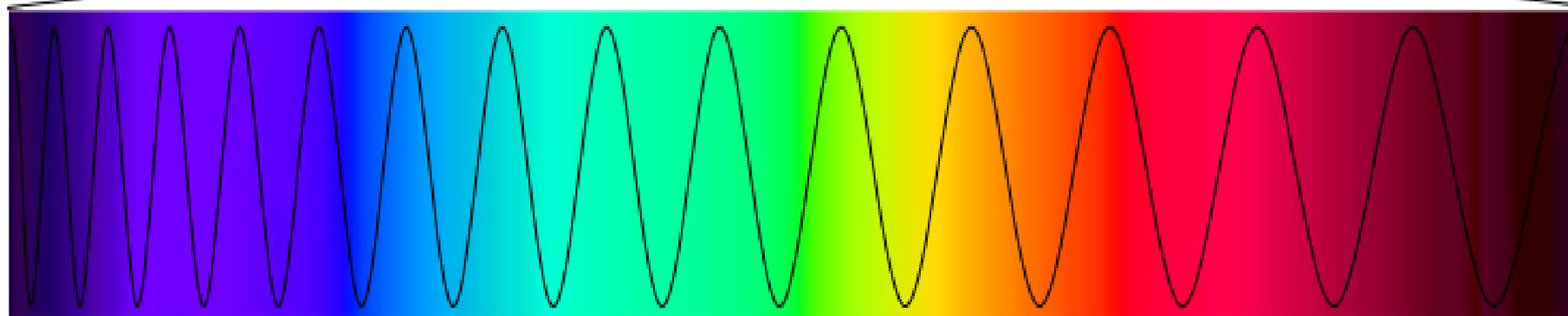


1cm



1m

1km



400nm

700nm

Фотохимические реакции – это реакции, которые осуществляются под действием видимого или ультрафиолетового света.

В основе фотохимических реакций лежит поглощение света молекулами с образованием реакционно-способных частиц.

В фотохимической реакции можно выделить первичные процессы и последующие вторичные реакции.

Первичные процессы - световые , идут при поглощении света. Сводятся к образованию активных частиц, которые принимают участие в последующих реакциях. Вторичные реакции, не требующих освещения для своего протекания, называются темновыми.

Законы фотохимических процессов

На несомненную связь фотохимического превращения в веществах с поглощением света впервые указал в 1818 г. русский ученый Х. И. Гротгус (1785 - 1822). Он установил влияние температуры на поглощение и излучение света, причем доказал, что **понижение температуры увеличивает поглощение, а повышение температуры увеличивает излучение света.**

Первый закон фотохимии:
только те лучи могут
химически действовать
на вещество, которые
этим веществом
поглощаются.

Независимо от Гротгуса ту же особенность установили в 1842 г. английский ученый Д. Гершель (1792 - 1871) и в 1843 г. американский профессор химии Д. Дрейпер (1811 - 1882). Поэтому историки науки основной закон фотохимии называют ныне ***законом Гротгуса - Гершеля - Дрейпера***

**Для понимания и
удовлетворительного объяснения
этого закона важную роль в
дальнейшем сыграла теория
Планка, согласно которой излучение
света происходит прерывно
определенными и неделимыми
порциями энергии, называемыми
квантами.**

Эйнштéйн (русское обозначение: Э; международное: E) — внесистемная единица количества квантов света (фотонов) определённой частоты, используемая в фотохимии.

Аналогична единице количества вещества в Международной системе единиц (СИ) — молю. В одном эйнштейне содержится количество фотонов, равное числу Авогадро.

$$1Э = 6,022140857(74) \cdot 10^{23}$$

КВАНТОВ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО
СВЕТА

Названа в честь Альберта
Эйнштейна. Он объяснил
фотоэлектрический эффект и
ввёл представление о
квантах света (фотонах).

При длине волны
555 нм (зелёный цвет) 1
эйнштейну соответствует энергия
215 685 Дж и световая
энергия $1,47 \cdot 10^6$ лм·с (люмен-
секунда) — это может
обеспечить освещённость 100000
лк (люкс) (типичная освещённость
в ясный день) для 1 м^2 в течение 25 мин.

**2 закон фотохимии А. Энштейна(1912):
каждый поглощенный квант света
вызывает превращение одной
молекулы:**

$$n_p = n_\phi = \frac{U}{h\nu}$$

$h=6,6268 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
 ν -частота излучения;

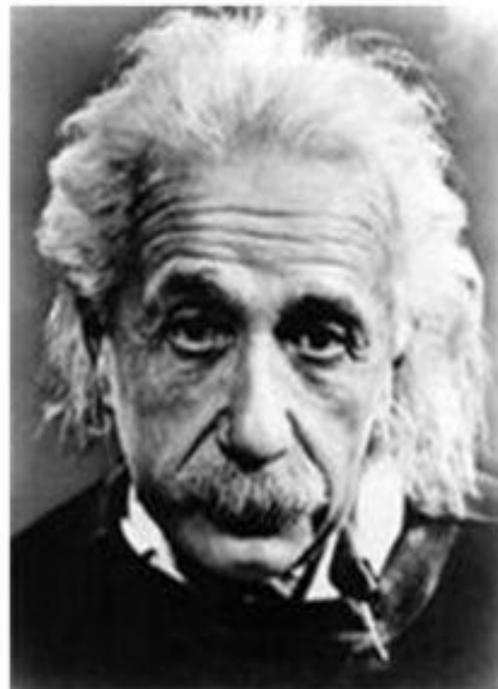
U -количество поглощенной энергии;

n_p -число прореагировавших молекул;

n_ϕ -число поглощенных квантов

А. Эйнштейн вывел формулу, являющуюся математическим выражением **закона фотохимической эквивалентности**, согласно которому каждая **молекула**, реагирующая под действием света, поглощает только один **квант** световой энергии; число прореагировавших молекул должно равняться числу поглощенных квантов. Количество **энергии**, поглощенное 1 моль прореагировавшего вещества выражается уравнением:

$$E = N_A h \nu = N_A \frac{hc}{\lambda}$$



**Закон Эйнштейна - закон
фотохимической
эквивалентности** справедлив
лишь для первичных реакций.
Число молекул, участвующих в
реакции, может сильно
отличаться от числа
поглощенных квантов.

**В 1904 г. Я. Вант-Гофф
установил количественную
зависимость между
количеством вещества и
количеством поглощенного
света: количество химически
измененного вещества
пропорционально количеству
поглощенной световой энергии**

Количественной характеристикой фотохимической реакции служит

квантовый выход γ , который

представляет собой отношение

числа прореагировавших молекул

$n(\text{мол}^*)$ к числу поглощенных

квантов $n(h\nu)$:

$$\gamma = \frac{n(\text{мол}^*)}{n(h\nu)}$$

Для многих реакций, идущих в растворах, квантовый выход меньше единицы. Понижение квантового выхода вызывается потерей энергии активными частицами при соударениях с молекулами растворителя или вследствие люминесцентного излучения. На закономерностях фотохимических реакций основан люминесцентный метод анализа.

В количественном анализе для идентификации вещества используют спектр люминесцентного излучения, являющегося «ПАСПОРТОМ» для каждого соединения. Например, салициловая кислота излучает свет темно-синего цвета, кодеин — желтый свет.

Количественный анализ

использует однозначную

связь между

интенсивностью излучения

и концентрацией вещества.

При малых концентрациях

эта связь линейная

Скорость фотохимической реакции:

- пропорциональна интенсивности действующего света;
- растет с ростом концентрации вещества;
- обратно пропорциональна частоте света;
- мало зависит от температуры

Это объясняется тем, что рост частоты увеличивает энергию каждого фотона, но уменьшает их число $\varepsilon = h \cdot \nu$.

Скорость реакции мало зависит от температуры. При увеличении температуры на 10 градусов она изменяется в 1.2—1.5 раза.

Малое значение температурного коэффициента скорости объясняется тем, что за счет поглощения света приобретенная энергия в первичных реакциях настолько большая, что повышение температуры не может ее существенно изменить.

В некоторых случаях
фотохимическая реакция
может быть вызвана
добавлением некоторых
веществ. Эти вещества
называются
сенсбилизаторами.

Сенсибилизаторы
поглощают световую
энергию, а затем
передают ее реагентам,
которые непосредственно
ее используют на
химическую реакцию.

Примером такой реакции может служить фотосинтез углеводов из CO_2 и H_2O , осуществляемый растениями. Как установил К.А. Тимеязев (1877), сенсбилизатором этой реакции является хлорофилл, содержащийся в зеленых частях растений.

Хлорофилл, поглощая солнечную энергию, передает ее реагирующим веществам.



Основная литература

- [Физическая и коллоидная химия](#) : учебник А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- [Физическая и коллоидная химия](#) : учебник ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010.
- [Физическая и коллоидная химия](#) [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970427668.html> А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- ЭБС Консультант студента (ВУЗ)

Дополнительная литература

1. [Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем](http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html) [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html>
Ю. А. Ершов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013.
ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
2. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/view/book/45679/> А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014. ЭБС
3. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учеб. пособие А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014.
4. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие . А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.

Дополнительная литература

5. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970428443.html>
А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
6. Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учеб. пособие А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015.
7. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.

Дополнительная литература

8. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970422076.html>

ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

9. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970423905.html>

Ю. Я. Харитонов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

10. Химия: Основы химии живого : учеб. для вузов В. И. Слесарев СПб. : Химиздат, 2007. 299

Спасибо за внимание!

