

С.Ж. АСФЕНДИЯРОВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗҰМУ
ХИМИЯ КАФЕДРАСЫ

Тірі ағзада жүретін процесстер - физика-химиялық интерпретация

Дәріскер:
кафедра меңгерушісі,
АҚШ академигі, х.ғ.д., профессор Әлиев Н.Ө.

ДӘРІС ЖОСПАРЫ

1. Адам термодинамикалық жүйе ретінде. Тірі ағзаның термодинамикалық жүйе ретіндегі ерекшеліктері. Пригожин принципі.
2. Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктерінің биохимияда қолданылуы.
3. Тірі ағзадағы катализ. Ферменттер биохимиялық процестердің катализаторлары ретінде. Ферментативті реакциялар кинетикасының ерекшеліктері.
4. Беттік құбылыстар. Хроматография негіздері және оның медициналық-биологиялық зерттеулерде қолданылуы.

ТЕРМОДИНАМИКА. НЕІЗГІ ТҮСІНІКТЕРІ.

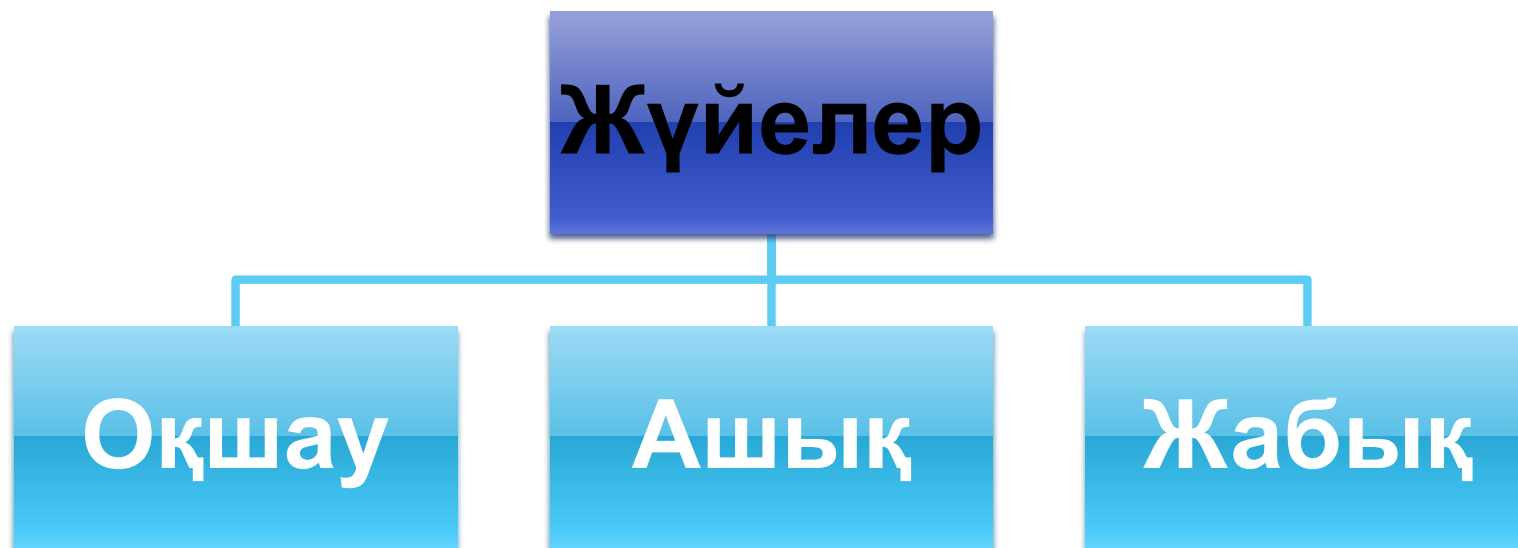
Термодинамика – энергияның бір түрінен екінші түріне ауысуын зерттейтін ғылым, яғни химиялық тұрғыдан термодинамика – тірі ағзадағы зат және энергия алмасу процестерін зерттейді.

Термодинамиканың бірінші заңы – энергияның бір түрден екінші түрге берілуі және энергияның сақталу заңы. Энтальпия.

Термодинамиканың екінші заңы термодинамикалық процестің жүру бағытын сипаттайды. Энтропия.

Термодинамикалық жүйелердің классификациясы:

Қоршаған ортамен массасы мен энергиясымен
байланысуына қарай



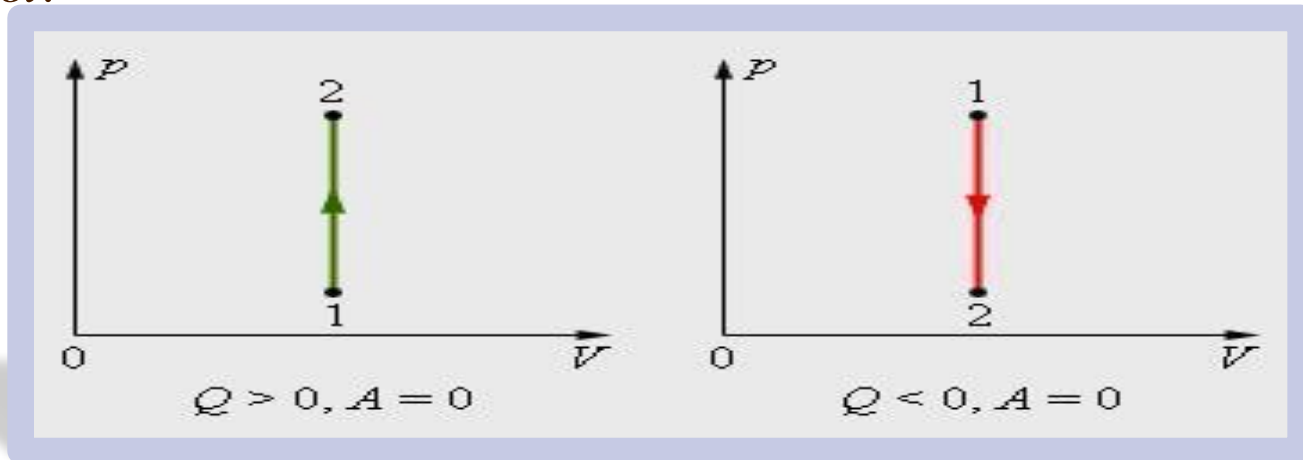
Интенсивті - термодинамикалық жүйенің өлшеміне тәуелсіз шамалар

Температура, қысым, концентрация, жылу сыйымдылық, химиялық потенциал және т. б.

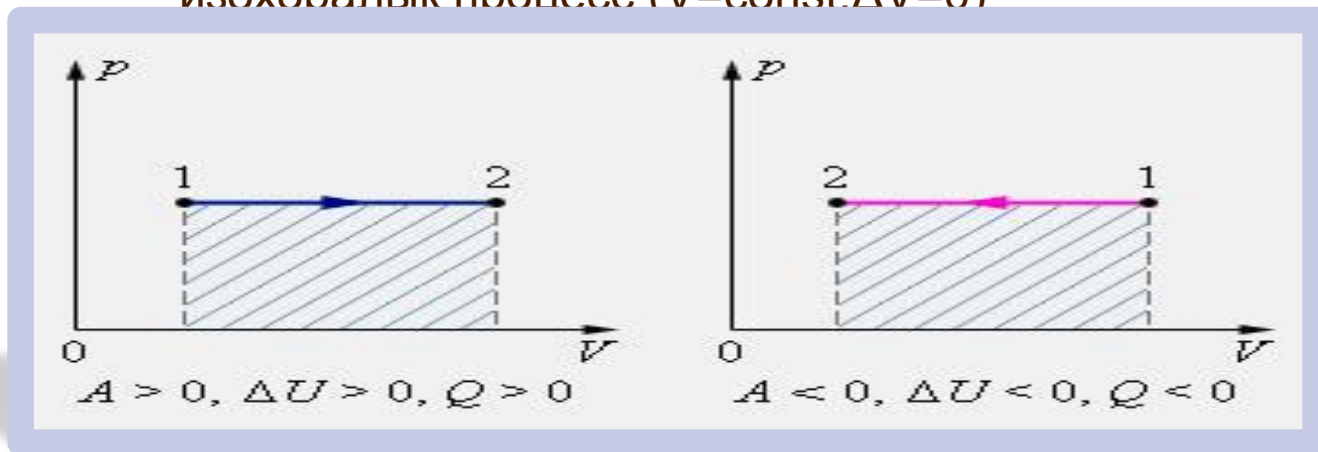
Экстенсивті - термодинамикалық жүйенің өлшеміне тәуелді шамалар:

Көлем, масса, зат мөлшері, ішкі энергия, энтальпия, энтропия, Гиббс энергиясы және т.б.

Термодинамикалық процесс - берілген жүйені сипаттайтын қандай-да бір параметрдің қайтымды немесе қайтымсыз өзгеруімен жүретін жүйенің бір күйінен екінші күйіне ауысуы:

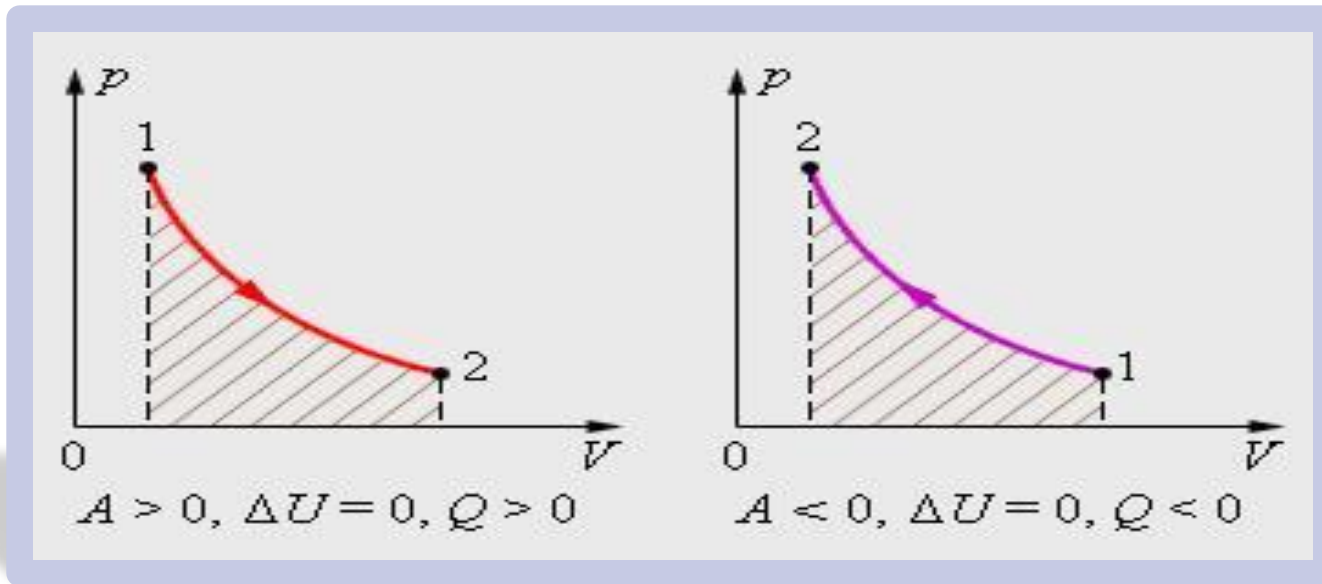


изохоралық процесс ($V = \text{const}, \Delta V = 0$)



изобаралық процесс ($p = \text{const}, \Delta p = 0$)

Термодинамикалық процесс - берілген жүйені сипаттайтын қандай-да бір параметрдің қайтымды немесе қайтымсыз өзгеруімен жүретін жүйенің бір күйінен екінші күйіне ауысуы:



изотермиялық процесс ($T = \text{const}, \Delta T = 0$)

Ішкі энергия(U) – берілген жүйені құрайтын бөлшектердің қозғалыстары мен өзара әрекеттесулерінің барлық түрлерін қамтитын энергияның толық қоры;

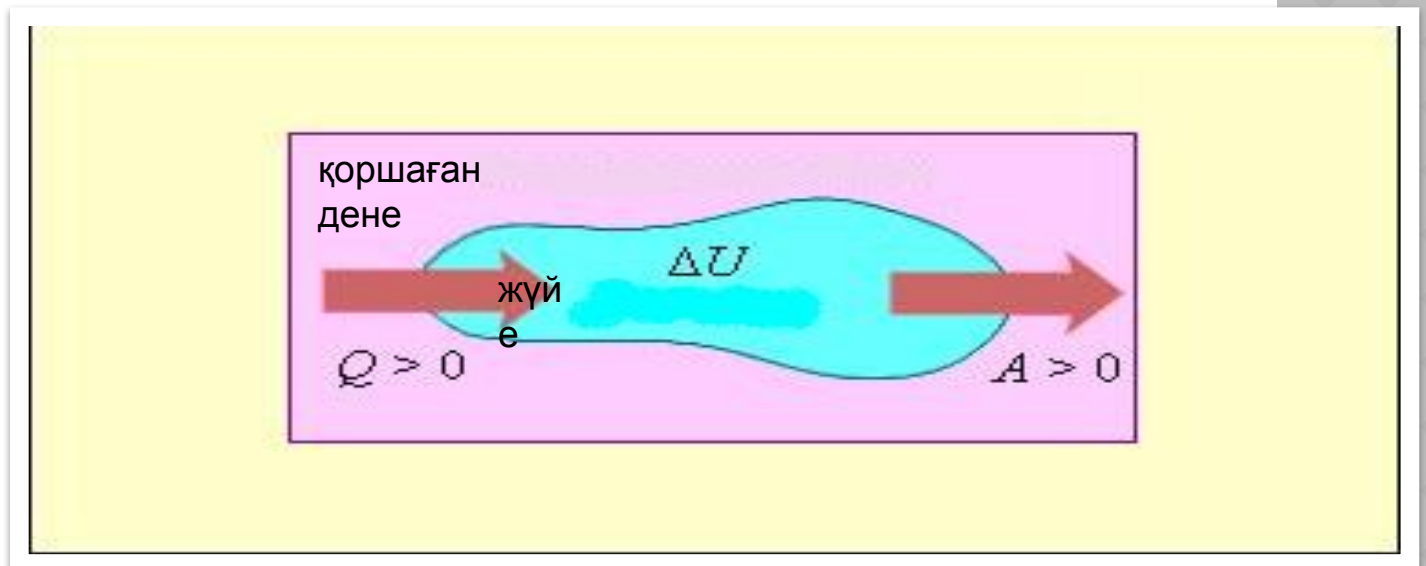
- жүйенің барлық бөлшектерінің: молекулалар, атомдар, иондар, электрондар, протондар және т.б. қозғалыс, айналу, тербеліс қимылдарының энергиясы;
- бөлшектердің күштік өзара әрекеттесуінің энергиясы (электромагниттік, гравитациялық және т.б.)
- Энергияның мүмкін болатын басқа түрлері.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Термодинамиканың бірінші бастамасы

(энергияның сақталу және айналу заңы):

Термодинамикалық жүйенің бір күйінен екінші күйіне өткенде энергия ешқайдан пайда болмайды және ешқайда жоғалып кетпейді, бір түрінен екінші түріне қатаң эквивалентті мөлшерде айналады.



**ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ БІРІНШІ
БАСТАМАСЫНЫҢ МАТЕМАТИКАЛЫҚ ТЕҢДЕУІ:**

$$Q = \Delta U + A$$

Q - жүйеге берілетін жылу;

ΔU -жүйенің ішкі энергиясының өзгерісі;

A-термодинамикалық жүйенің сыртқы күшке қарсы атқаратын жұмысы.

Энтальпия - тұрақты қысымдағы жүйенің энергиясы; энтальпия сандық жағынан ішкі энергия U мен потенциалдық энергияның pV қосындысына тең.

Реакция энтальпиясы (ΔH_r)- изобаралық-изотермиялық жағдайда химиялық реакция нәтижесінде бөлінетін немесе сіңірілетін жылу мөлшері.

Энтропия (S)- жүйенің ретсіздіктің сандық өлшемі ретінде термодинамикалық функция болып табылады, ретсіздік артқан сайын жоғарылайды.

Энтропия мен термодинамикалық мүмкіндік арасындағы байланыс (Больцман):

$$S = k \ln W_i, \text{ мұндағы}$$

W- термодинамикалық мүмкіндік;

k- Больцман тұрақтысы.

Изобаралық-изотермиялық потенциал

(Гиббстің бос энергиясы) dG -термодинамикалық жүйенің күй функциясы, қайтымды изотермиялық процесте жүйе атқара алатын жұмысқа абсолютті мәні бойынша тең және таңбасына қарама-қарсы.

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = -A_{\text{MAX}}$$

Изобаралық-изотермиялық жағдайда термодинамикалық процестердің өздігінен жүру критерийлері:

- Процесс өздігінен жүреді

$$dG < 0 \quad (dH < 0, dS > 0)$$

- Процесс өздігінен жүре алмайды

$$dG > 0 \quad (dH > 0, dS < 0)$$

- Термодинамикалық тепе-теңдік күйі

$$dG = 0$$

Пригожин принципі:

Стационарлық күйдегі
термодинамикалық ашық жүйеде
қайтымсыз процестердің жүру
барысындағы энтропияның пайда болу
жылдамдығының мәні берілген
жағдайларда ең аз оң шамаға ұмтылады

$$\Delta S_j / \Delta z \rightarrow 0$$



Қоректік заттардың құнарлығын анықтау

Адам организміне тағамдармен енетін химиялық энергия - **негізгі энергия қорының көзі** болып табылады.

Тағамның құрамында адам ағзасына қажет компоненттердің түгел болуын қамтамасыз ету үшін дәрігер:

- тағамдардың химиялық құрамын білуге;
- қоректік заттардың энергетикалық сипаттамасын қолдануға;
- термодинамиканың бірінші заңын, Гесс заңын және одан туындайтын салдарларды қолдана білуге;
- адамның атқаратын жұмысының түрін ескеруге **міндетті**.

Тағамның негізгі компоненттері – ақуыздар, майлар және көмірсулардың тотығуының нәтижесінде адам ағзасына тіршілік ету үшін қажет энергия қоры бөлінеді.

Қоректік заттардың құндылығы (калориясы) – бұл 1 грамм тағам түгелдей тотыққанда бөлініп шығатын энергия.

Тағам құрамы күрделі қоректік заттардың қоспасы болғандықтан, оның құндылығын (калориясын) 1 мольге емес, 1 грамға теңеп есептеген дұрыс.

1 калория = 4,18 Дж



Энергетикалық бағам:

- майлар 9,0-9,5 ккал/г (37,7-39,8 кДж/г);
- ақуыздар 4,0-4,1 ккал/г (16,5-17,2 кДж/г);
- көмірсулар 4,0-4,1 ккал/г (16,5-17,2 кДж/г).

Ересек адамның тәуліктік қолдану мөлшері:

- майлар 60-70 г;
- ақуыздар 80-100 г;
- көмірсулар 300-500 г.



Адамның қызметінің түрі	Адамға бір тәулікке қажет энергия мөлшері
жеңіл-желпі, қимылы аз жұмыспен шұғылданушылар	2000-2800 ккал (8400-11700 кДж)
Жеңіл дене еңбегімен шұғылданушылар (оқушылар, студенттер, дәрігерлер)	3000-3600 ккал (12500-15100 кДж)
Ауыр қара жұмыспен шұғылданушылар	4000-5000 ккал (16700-20900 кДж)
өте ауыр қара жұмыспен шұғылданушылар (жер қазушылар, спортсмендер)	до 7000 ккал (до 30100 кДж)

*ХИМИЯЛЫҚ
КИНЕТИКА ЖӘНЕ
КАТАЛИЗ*

МАҚСАТЫ:

- **Химиялық кинетиканың негізгі түсініктерімен танысу;**
- **Әртүрлі типті реакциялардың жүру ерекшеліктерін зерттеу;**
- **кинетикалық теңдеулер көмегімен химиялық және биохимиялық реакциялардың уақыт бірлігінде өтуін сипаттауға үйрену.**

Химиялық кинетика. Негізгі түсініктер.
Химиялық реакциялардың классификациясы.

Реакциялар

```
graph TD; A[Реакциялар] --- B[гомогенді]; A --- C[гетерогенді]; A --- D[жай]; A --- E[күрделі];
```

гомогенді

гетерогенді

жай

күрделі

Химиялық реакциялардың классификациясы.

Күрделі реакциялар

параллель

кезектес

қосарланған

тізбекті

қайтымды

Химиялық реакциялардың классификациясы.

Қайтымды реакциялар - реакция соңында пайда болған заттар қайтадан өзара әрекеттесіп, бастапқы заттарды түзетін реакциялар:

этерификация, алифатты терпендер мен олардың туындыларының изомерленуі және т.б.

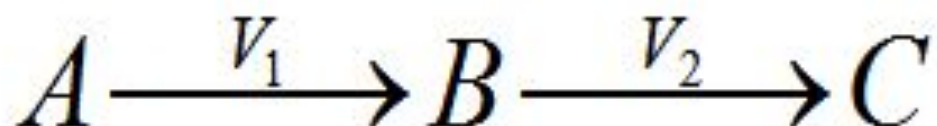
Қайтымды реакциялардың жалпы жылдамдығы тура және кері жүретін процестердің жылдамдық айырмасына тең.





Химиялық реакциялардың классификациясы.

Кезектескен реакциялар - аралық кезеңді процестер:
дикарбон қышқылдарын, гликольдердің, күрделі
эфирлердің гидролизі, радиоактивті элементтердің
ядролық айналуы, көмірсутегілерді галогендеу және т.б.



1. 1. Химиялық реакциялардың классификациясы.

Қосарланған реакциялар - өздігінен жүрмейді, бірақ өздігінен жүретін реакциялардың көмегімен әрекетке түседі, яғни бірінші реакция екінші дербес реакция арқылы индукцияланады: жану, тотығу, биохимиялық процестер.



$H_2O_2 + HI \rightarrow H_2O + I_2$ (2) реакциясы өздігінен жүрмейді.

Ерітіндіге Fe^{2+} иондары бар зат қоссақ, **$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$** реакция өздігінше жүріп **(1)**, келесі реакцияның **(2)** басталуына әсер етеді.

- Ортақ зат (**A**) H_2O_2 – актор, екі реакцияға бірдей қатысады.
- **B** ($FeSO_4$) - индуктор, **(1)** реакцияға қатысатын зат
- **C** (HI) – акцептор, **(2)** реакцияға қатысатын зат
- **K** және **M** – реакция өнімдері

Химиялық реакциялардың классификациясы.



Химиялық кинетика зерттейді

- ***химиялық реакцияның жылдамдығын***
- ***химиялық реакциялардың өту механизмін***
- ***реакция жылдамдығының түрлі факторларға тәуелділігін***

Химиялық кинетиканың негізгі түсініктері

Химиялық реакцияның орташа жылдамдығы –
бұл берілген уақыт бірлігінде
орташаланған жылдамдық:

$$W_{\text{орт}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$



Химиялық кинетиканың негізгі постулаты (әрекеттесуші массалар заңы):

Тұрақты температурада химиялық реакция жылдамдығы берілген уақыт моментінде стехиометриялық коэффициенттері дәреже түрінде берілген әрекеттесуші заттардың концентрациясының көбейтіндісіне тура пропорционал болады.



$$w = kC_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c$$

k - реакция жылдамдығының константасы;

C_A, C_B, C_C – әрекеттесуші заттардың концентрациясы;

a, b, c - стехиометриялық коэффициенттері.

Реакцияның молекулярлығы (m) – бұл химиялық айнарудың элементарлы актісіне қатысатын молекулалар саны.

Реакцияның молекулярлығы:

- физикалық мәні болады;
 - химиялық реакцияның элементарлы актісіне ғана қатысты;
 - тек үш мәнді қабылдай алады (1,2,3).
-
- $J_2 \equiv 2J$ – мономолекулярлы реакция;
 - $J_2 + H_2 \equiv 2HJ$ – бимолекулярлы реакция;
 - $H + H + M \equiv H_2 + M$ – тримолекулярлы реакция.



Реакция жылдамдығының түрлі факторларға тәуелділігі.

- **Әрекеттесуші заттар табиғаты**
- **Әрекеттесуші заттар концентрациясы**
- **Температура**
- **Катализаторлардың болуы**

- **Каталлизаторлар** – бұл химиялық процеске қатысып, реакция жылдамдығын өзгертіп, бірақ реакция нәтижесінде химиялық өзгеріссіз қалатын заттар.
- **Катализ** – бұл химиялық реакция жылдамдығының катализатор қатысында өзгеріске ұшырау құбылысы.

- ***Гомогенді катализ*** –

бұл катализатор мен әрекеттесуші заттар бір фазада болатын каталитикалық процесс.

- ***Гетерогенді катализ*** –

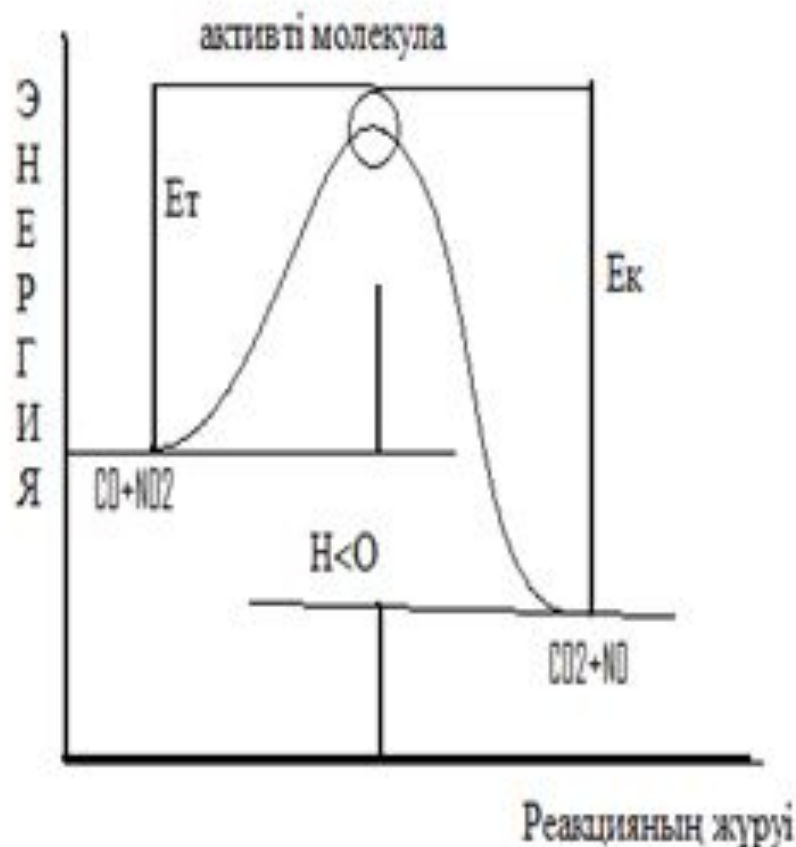
бұл әрекеттесуші заттар орналасқан фазадан шекарамен бөлініп, катализатордың жекеленген фаза түзетін каталитикалық процесс.

Активтендіру энергиясы (E_a)

– бұл химиялық өзара әрекеттесуі жүзеге асыратындай молекулаға берілетін оның орташа энергиясынан артық болатын минимальды қосымша энергия.

Аррениус теңдеуі:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



***Тірі ағзадағы катализ.
Ферменттер - биохимиялық
процестердің катализаторлары
ретінде***

**Ферменттердің
каталитикалық әсері:**

Температура 37-40 °C;

Белгілі рН мәнінде

Төменгі қысымда

Жоғарғы таңдамалдылығы
(амилаза крахмалды тез ыдыратады,
бірақ сахарозаға қатыспайды)

H₂O₂ ыдырауы:

- *катализаторсыз активтендіру энергиясы 75 кДж/моль*
- *Катализатор Pt қатысында 48 кДж/моль*
- *Фермент каталаза қатысында 23 кДж/моль*

Реакция жылдамдығы 20 000 және $3 \cdot 10^{11}$ есе артады.

Белоктар гидролизі:

- *НСІ қатысында 80 кДж/моль*
- *Асқазан сөліндегі трипсин қатысында 50 кДж/моль*

Ферменттер (энзимдер) – тірі ағзалардағы реакцияларды жылдамдататын жай және күрделі белок молекулаларынан тұратын биологиялық катализаторлар.

Субстрат – ферменттің әсеріне ұшырайтын қосылыс.

Ферменттердің катализатор ретіндегі негізгі ерекшеліктері:

өте жоғары каталитикалық активтілігі;
субстратқа және биохимиялық реакцияға таңдамалы (селективті) түрде әсер ету қасиеті;
температура мен орта рН-ның өзгерісіне ерекше сезімталдығы.



Ферментативті реакция схемасы



мұндағы

S – субстрат;

E – фермент;

ES – ферментті-субстратты комплекс;

P – реакция өнімі.



Михаэлис-Ментен теңдеуі

$$w = w_{\max} \frac{[S]}{k_m + [S]}$$



Мұндағы

w – өнімдердің (P) түзілу жылдамдығы бойынша есептелген ферментативтік реакция жылдамдығы;

[S] - субстрат концентрациясы;

$k_m = (k_1 + k_2)/k_1$ - Михаэлис тұрақтысы (константасы);

k_1 – комплекстің субстрат пен ферментке ыдырау реакциясының жылдамдық тұрақтысы (константасы);

k_1 – фермент пен субстраттың комплекс түзу реакциясының жылдамдық тұрақтысы (константасы);

k_2 – комплекстің реакция өнімі мен ферментке ыдарау реакциясының жылдамдық тұрақтысы (константасы);



**Тақырыбы: Физико-
химиялық беттік
құбылыстары. Адсорбция.**



Беттік құбылыстар гетерогендік жүйелерде, яғни жүйелерде, беттік құбылыстары бар компоненттер арасында пайда болады.

Беттік құбылыстар- жанасқан денелердің арасындағы беттік қабаттар қасиеттерінің ерекшелігіне байланысты пайда болатын құбылыстар.



Шекералық фазалардың агрегаттық жағдайына байланысты беттік құбылыстар 2 типке ажыратылады:

1) Қозғалысты беттер бөлімі:
сұйықтықтар мен газдар және араласпайтын 2 сұйықтықтар арасы

2) Қозғалмайтын беттер бөлімі:
қатты дене мен газ, қатты дене мен сұйықтар арасы



**Әр тірі ағзада көп көлемде
гетерогендік жүйелер болады.**

**Гетерогендік жүйелерде ең маңызды
биохимиялық үрдістер жүреді:**

- тері жабындылары;**
- қантамырлар қабырғасының беті;**
- шырышты қабықтар;**
- ядролар мембранасы, митохондрия
және т.б**



Көлемдік фазалардың Гиббстік энергиясы (G_v^1 и G_v^2), және олардың арасындағы беттік қабаттардың G_s

$$G_{\text{общ}} = G_v^1 + G_v^2 + G_s$$

$$G_s = G_{\text{общ}} - G_v^1 - G_v^2$$

$$G_s = \sigma \cdot S$$

G_s – Гиббстің беттік энергиясы, Дж;

σ - беттік керілу деп аталатын

пропорционалдық коэффициент, Дж/м²;

S – фазаның бөлім ауданы, м².



Беттік керілу дегеніміз ауданның беттік бірлігіне қатысты беттік энергия

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$



Беттік керілу байланысты:

1. Сұйықтық табиғаты;
2. Температура; $\sigma \downarrow$, $T \uparrow$
3. Қысымы; $\sigma \downarrow$, $p \uparrow$
4. Ерітілетін заттардың табиғаты және концентрациялары



Беттік активтілік – заттың беттік аралықтағы беттік керілуді төмендетуші қабілеті

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

$\Delta\sigma$ - беттік керілудің өзгерісі,

$\sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}$, Дж/м²

ΔC – концентрация өзгерісі,

$C_{p-ра} - C_{p-ля}$, моль/дм³.



$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$$

1. Беттік активті
заттар (**БАЗ**) $\downarrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} < \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$$

2. Беттік инактивті
заттар
(**БИЗ**) $\uparrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} > \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

3. Беттік активті
емес заттар
(**БАЕЗ**)

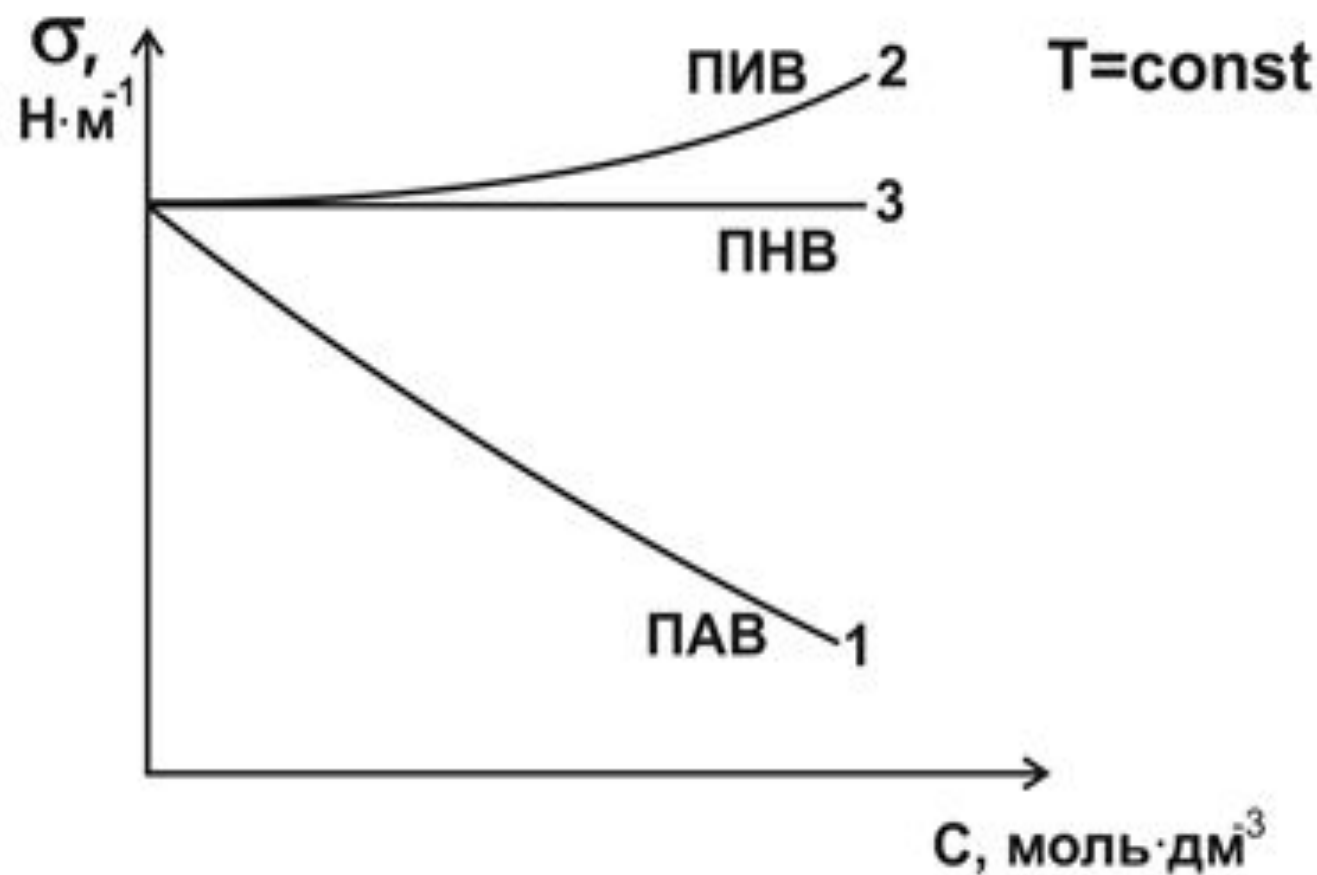
$$\sigma_{\text{р-ра}} = \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$$

Заттар	Қосылу классы
Беттік активті заттар(БАЗ)	Спирттер; карбон қышқылы, күрделі эфирлер, аминдар
Беттік инактивті заттар (БИЗ)	Бейорганикалық қышқылдар, тұздар, аминоуксусты қышқыл(глицин)
Беттік активті емес заттар (БАЕЗ)	Сахароза



ЕРІТІНДІНІҢ КОНЦЕНТРАЦИЯДАН БЕТТІК КЕРІЛДІҢ ТӘУЕЛДІЛІГІ



1 – белсенді-беттік;

2 – инактивті-беттік;

3 – беттік керілудің көлеміне әсер етпейтін заттар.

ДЮКЛО – ТРАУБЕ ЕРЕЖЕСІ:

- Қаныққан карбон қышқылдарының, спирттердің сулы ерітінділерінің гомологтық қатарларын бір- CH_2 топқа ұзартқанда, ерітінді мен ауа бетаралығындағы гомологтың беттік активтілігі 3-3,5 есе артады.



Адсорбция – беттік керілуі кіші заттардың өздігінен қатты заттың не сұйықтың бетінде жинақталуы.

(Г) моль/м² немесе ммоль / см²



ГИББС ТЕНДЕУІ.

$$\Gamma = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT}$$

Γ – адсорбция, моль/м²;

C – еріген заттың тепе-теңдік концентрациясы, моль/дм³;

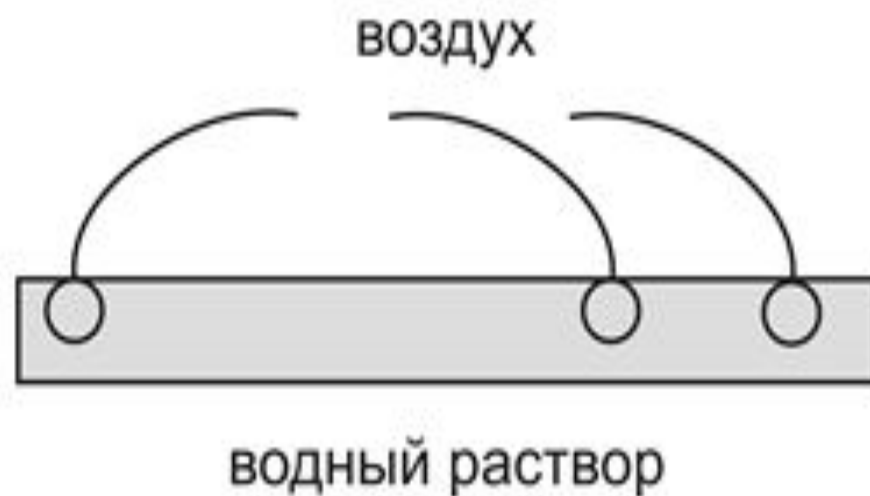
R – газ тұрақтысы,
8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

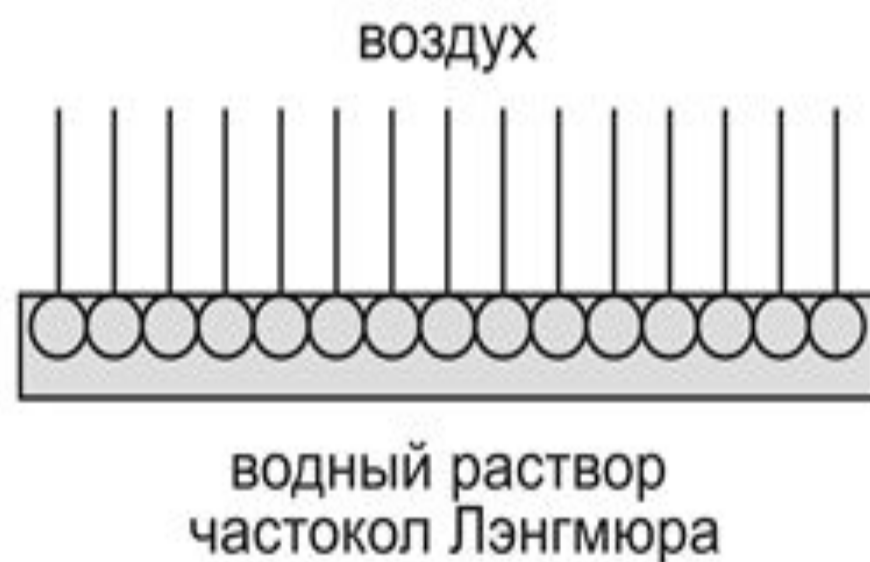
$\Delta\sigma$ - беттік керілудің өзгерісі, $\sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}$, Дж/м²

ΔC – концентрация өзгерісі, $C_{p-ра} - C_{p-ля}$, моль/дм³.

БЕТТІК ҚАБАТТАҒЫ БАЗ МОЛЕКУЛА ОРИЕНТАЦИЯСЫ



А

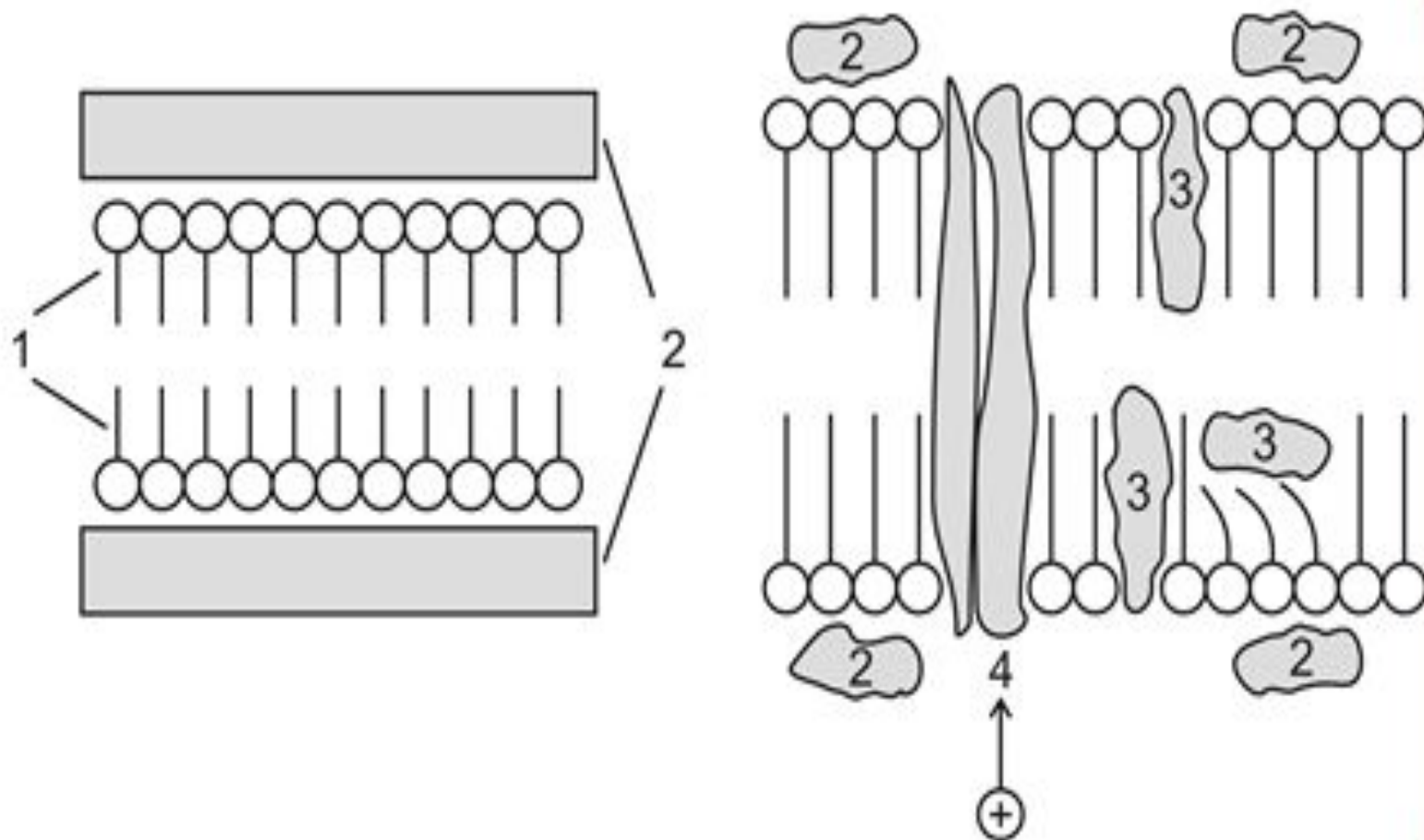


Б

1. Даниэль- Давсон (1937)
**(БИОЛОГИЯЛЫҚ МЕМЬРАНАНЫҢ
СИММЕТРИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫСЫ)**

**2. Сұйық-мозаикалық- катты-
каркасты моделі (жасушалардың
мембраналары ақуыздарының
ассиметриялық жіктелуі)**

БИОЛОГИЯЛЫҚ МЕМБРАНАНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ МОДЕЛІ:



**1 – липидті бикабат; 2 – поверхностные белки;
3 – интегральді ақуыз; 4 – ион каналы**

ҚОЗҒАЛМАЙТЫН БЕТТІК АДСОРБЦИЯ

Адсорбент

Адсорбтив немесе адсорбат

Физикалық адсорбция:

- **Өздігінен жүретін процесс; Ван-дер-Ваальс күші қатысады ;**
- **қайтымды;**
- **санаулы ерекше;**
- **энергия байланысы кіші (10-40 кДж/моль)**



Химиялық адсорбция (хемосорбция):

- **Байланыс энергиясы 70-400 кДж/моль;**
- **спецификалық;**
- **қайтымсыз.**



Адсорбция байланысты:

1. Адсорбент табиғаты;
2. Адсорбат табиғаты;
3. Температура; $\uparrow T$, адсорбция
4. Қысым. $\uparrow P$ (газдарға), адсорбция \uparrow



ЛЭНГМЮРДЫҢ АДСОРБЦИЯ ТЕНДЕУІ.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K + C}; \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + K}$$

Γ – адсорбция, моль/м²;

Γ_{∞} – адсорбция шегі, моль/м²;

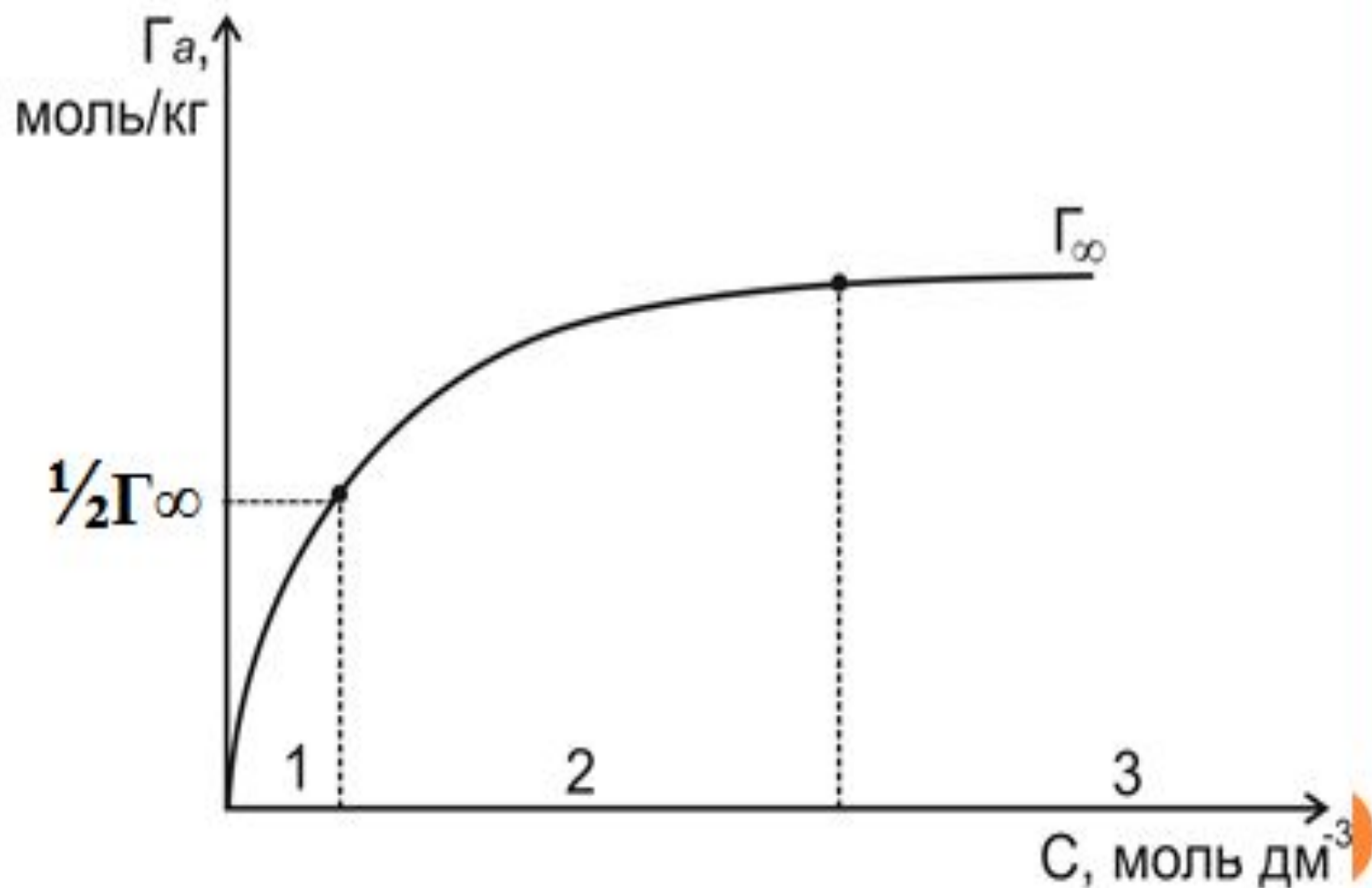
C – заттың тепе-теңдік концентрация,
моль/дм³;

P – заттың тепе-теңдік қысымы, КПа

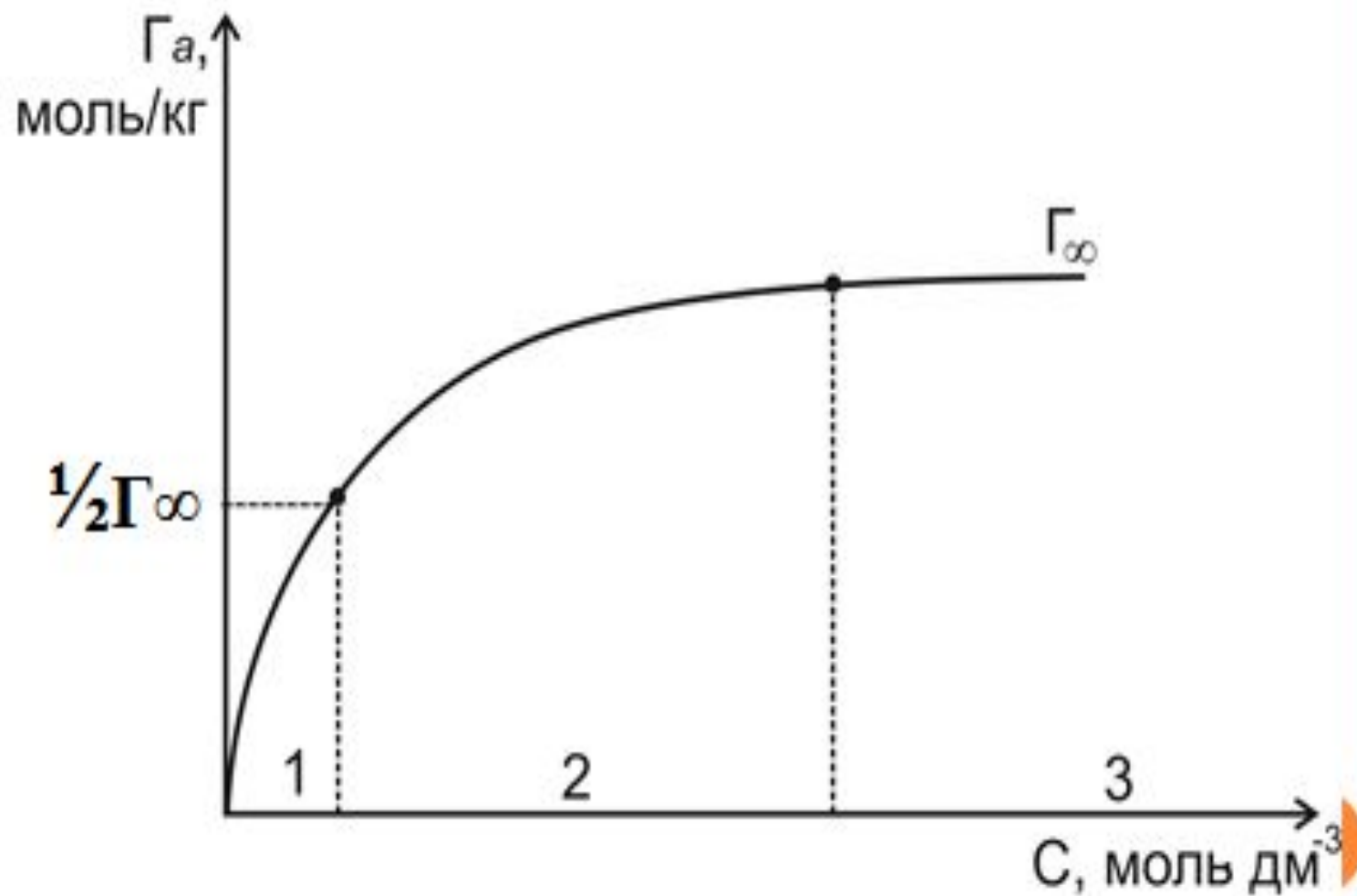
K – адсорбцияның тепе-теңдік тұрақтысы



ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ЛЭНГМЮРА



ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ЛЭНГМЮРА



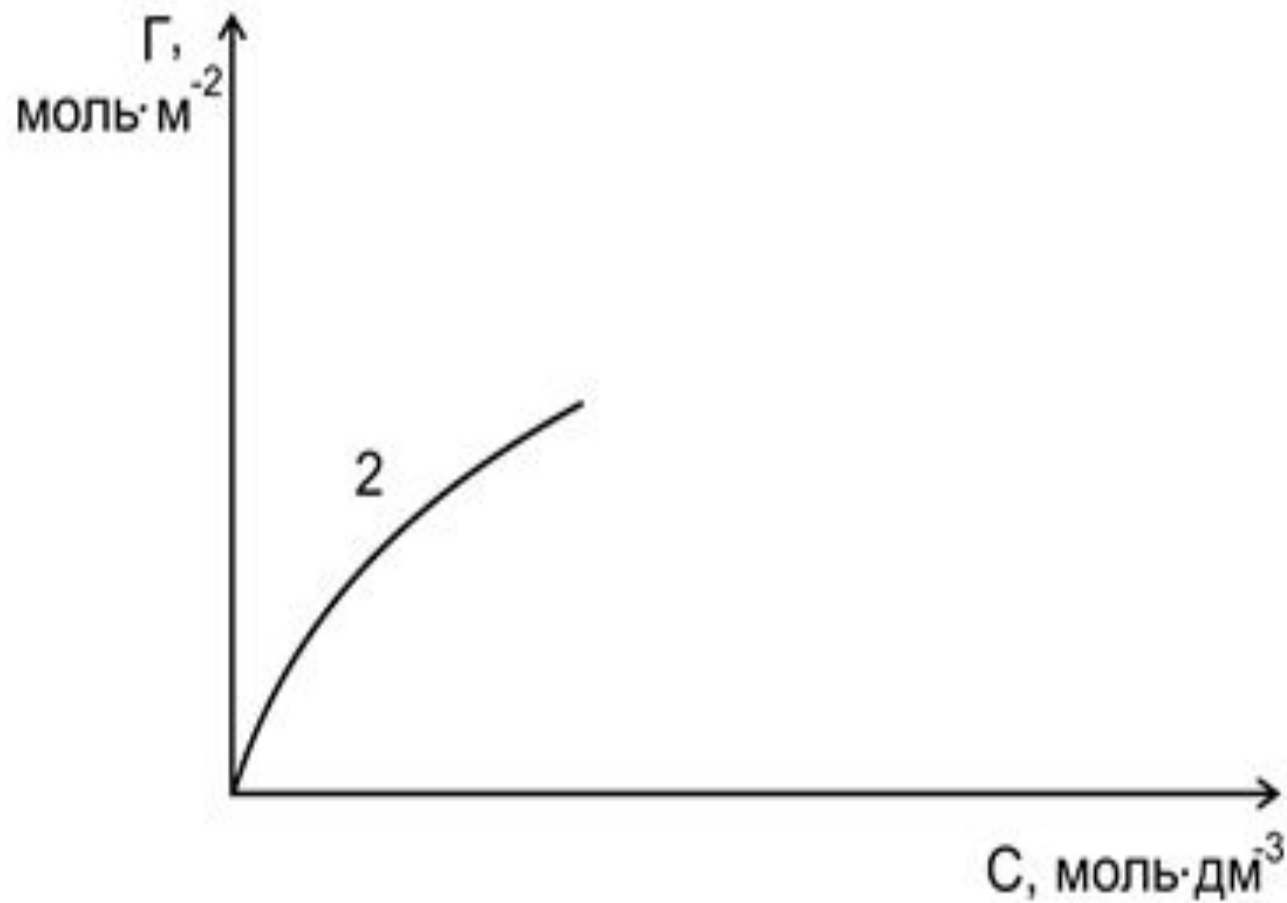
ФРЕЙНДЛИХ ТЕНДЕУІ

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

**K, 1/n – эмпирические постоянные,
т.е. на основе экспериментальных данных;
C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;**



ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ФРЕЙНДЛИХА

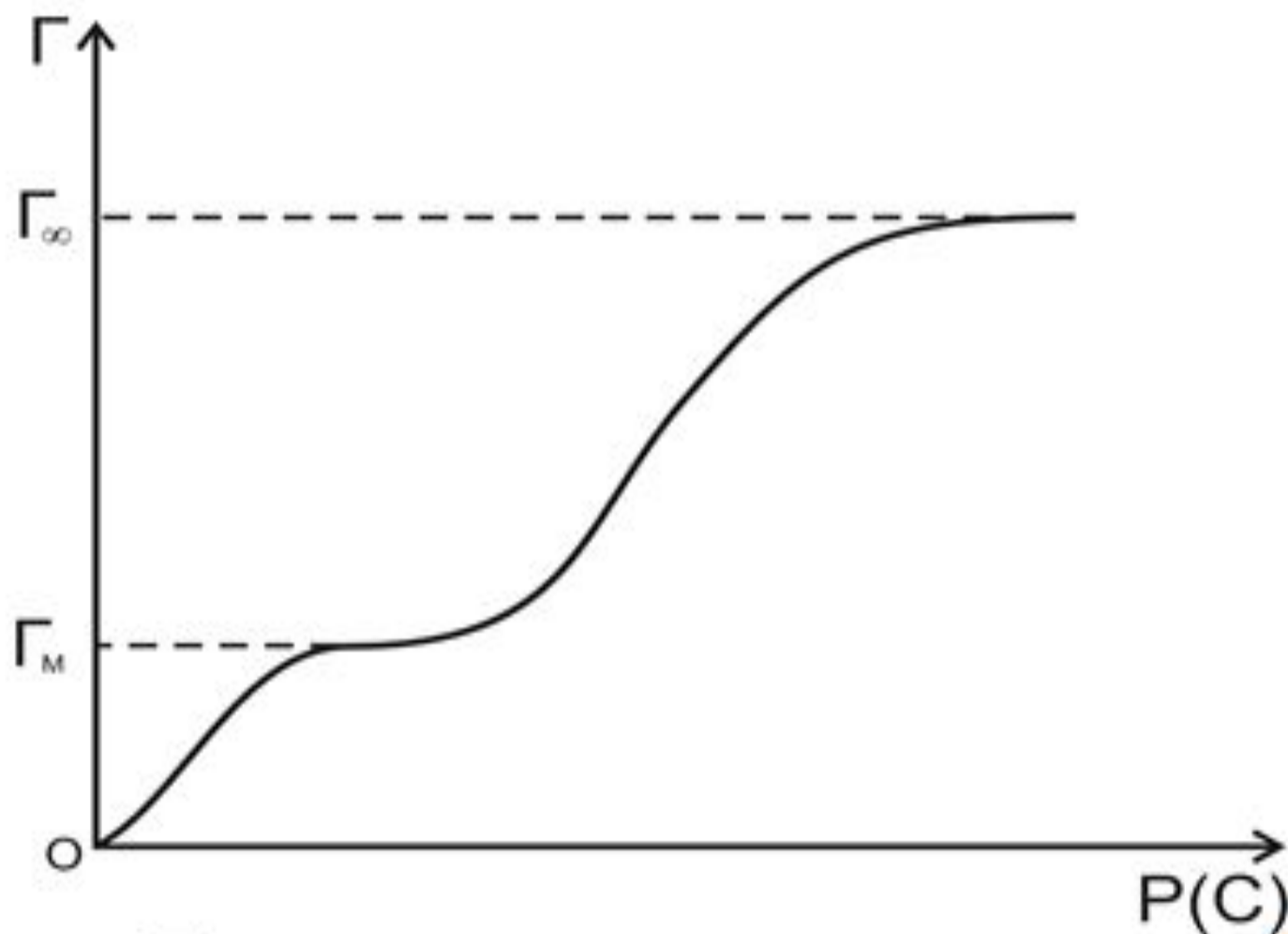


ПОЛИМОЛЕКУЛАЛЫҚ АДСОРБЦИЯ. БЭТ ТЕОРИЯСЫ

(С. БРУНАЭР, П. ЭММЕТ, Е. ТЕЛЛЕР)
(1935 – 1940 г.г.)



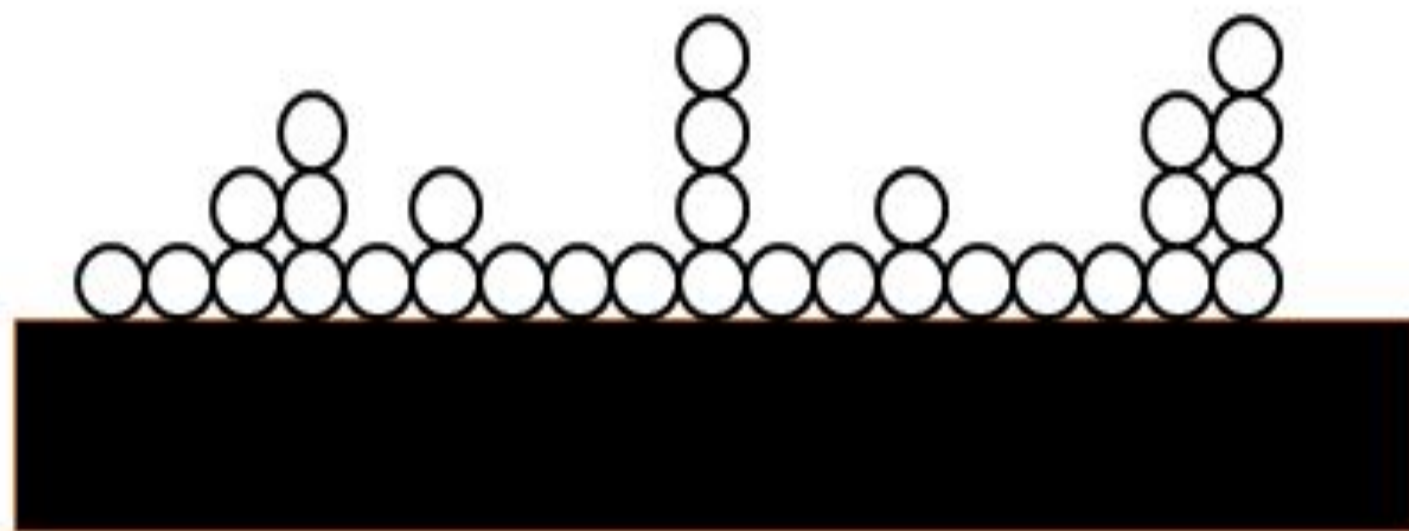
МОЛЕКУЛАЛЫҚ АДСОРБЦИЯ ИЗОТЕРМАСЫ



Γ_M – насыщение монослоя;
 Γ_∞ – предельное насыщение.



Адсорбция қабатының құрылысы БЭТ теориясы бойынша



Назарларыңызға рахмет!