

А.В. Жолнин

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**Под редакцией академика РАО В.А. Попкова,
профессора А.В. Жолнина**

УЧЕБНИК

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России
в качестве учебника для студентов медицинских вузов



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	10
Список сокращений	13
Введение	14
ЧАСТЬ I. БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	17
Глава 1. Основы химической термодинамики и биоэнергетики	19
1.1. Химическая термодинамика как теоретическая основа биоэнергетики. Законы биоэнергетики. Понятие системы.	19
1.2. Функции состояния системы. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия	22
1.3. Энтропия. Энтальпийный и энтропийный факторы	25
1.4. Энергия Гиббса. Химический потенциал. Экзэргонические, эндэргонические и сопряженные реакции	27
1.5. Термохимия. Законы термохимии, их следствия. Термохимические расчеты	29
1.6. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	33
1.7. Тестовые задания	35
Глава 2. Основы кинетики химических реакций	37
2.1. Химическая кинетика. Предмет и основные понятия химической кинетики. Скорость реакции	37
2.2. Молекулярность и порядок реакции. Период полупревращения	39
2.3. Константа скорости реакции, ее определение. Закон действующих масс	41
2.4. Механизм химических реакций. Классификация сложных реакций	42
2.5. Теория активных соударений. Энергия активации. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ и температуры	46
2.6. Обратимые и необратимые реакции. Состояние химического равновесия. Уравнение изотермы реакции	51
2.7. Принцип Ле Шателье	53
2.8. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	54
2.9. Тестовые задания	55

Глава 3. Строение атома. Химическая связь	58
3.1. Квантово-механическая модель атома	58
3.2. Строение электронных оболочек атомов	61
3.3. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики	63
3.4. Метод валентных связей	65
3.5. Гибридизация атомных орбиталей	68
3.6. Водородные связи	69
3.7. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	70
3.8. Тестовые задания	71
 ЧАСТЬ II. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ И ПРОЦЕССОВ	 75
 Глава 4. Свойства растворов низкомолекулярных соединений.	 77
4.1. Основные понятия о растворах. Характеристика жидких растворов. Число гидратации. Структурирующие и деструктурирующие ионы	77
4.2. Свойства воды	79
4.3. Термодинамика растворов. Теплота растворения	81
4.4. Коллигативные свойства растворов. Осмомоляльность. Закон Рауля—Вант-Гоффа. Гипертонические, гипотонические растворы	83
4.5. Элементы теории слабых электролитов. Константа ионизации слабого электролита. Степень электрической диссоциации. Закон разведения Оствальда	85
4.6. Элементы теории сильных электролитов. Активность и коэффициент активности. Ионная сила растворов. Электролиты в организме человека	88
4.7. Вопросы и упражнения для самопроверки подготовленности к зачетам и экзаменам	89
4.8. Тестовые задания	90
 Глава 5. Протолитические равновесия и процессы	 92
5.1. Теории кислот и оснований	92
5.2. Основные положения протолитической теории	94
5.3. Вопросы и упражнения для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	106
5.4. Тестовые задания	107

Глава 6. Протолитические буферные системы	109
6.1. Буферные системы. Определение и общие положения теории буферных систем. Классификация буферных систем	109
6.2. Типы буферных систем	111
6.3. Механизм действия буферных растворов и определение рН в этих растворах. Уравнение Гендерсона–Хассельбаха	112
6.4. Емкость буферных растворов и определяющие ее факторы.	114
6.5. Буферные системы крови	115
6.6. Вопросы и упражнения для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	116
6.7. Тестовые задания.	116
Глава 7. Комплексные соединения	119
7.1. Координационная теория А. Вернера	119
7.2. Определение заряда основных частиц комплексного соединения	122
7.3. Номенклатура комплексных соединений	123
7.4. Химическая связь и строение комплексных соединений	124
7.5. Диссоциация комплексных соединений. Устойчивость комплексов. Лабильные и инертные комплексы	126
7.6. Химические свойства комплексов	128
7.7. Классификация комплексных соединений	131
7.8. Хелатные комплексы. Комплексоны. Комплексоны	132
7.9. Фосфорсодержащие комплексоны металлов — эффективная форма превращения микро- и макроэлементов в биологически активное состояние и модель исследования биологического действия химических элементов	135
7.10. Лигандообменные и металлообменные равновесия. Хелатотерапия	140
7.11. Применение комплексонов и комплексонов в медицине	142
7.12. Комплексы с макроциклическими соединениями.	145
7.13. Многоядерные комплексы	148
7.14. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	152
7.15. Тестовые задания	154

Глава 8. Окислительно-восстановительные реакции и процессы	156
8.1. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов	156
8.2. Сущность окислительно-восстановительных процессов	157
8.3. Понятие об электродном потенциале. Механизм возникновения электродного потенциала. Гальванический элемент. Уравнение Нернста	160
8.4. Водородный электрод, измерение окислительно-восстановительных потенциалов.	165
8.5. Прогнозирование направления окислительно-восстановительной реакции по изменению свободной энергии веществ и по величине стандартных окислительно-восстановительных потенциалов	166
8.6. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции	167
8.7. Окислительно-восстановительные реакции в биологических системах	169
8.8. Мембранный потенциал.	170
8.9. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	171
8.10. Тестовые задания	173
Глава 9. Электрохимическое равновесие. Ионметрия	175
9.1. Основы потенциометрии	175
9.2. Типы индикаторных электродов	176
9.3. Методы определения рН. Стекланный электрод. Хлорсеребряный электрод	179
9.4. Прямые и косвенные методы потенциометрического титрования	181
9.5. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам.	184
9.6. Тестовые задания	185
 ЧАСТЬ III. БИОГЕОХИМИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	 187
 Глава 10. Биогеохимия химических элементов	 189
10.1. Химические элементы в окружающей среде и в организме. Понятие о биогеохимии, биосфере	

и геохимической экологии. Пороговые концентрации элементов. Микро- и макроэлементный гомеостаз.	189
10.2. Классификации биогенных элементов. Критерии оценки биогенности элементов и их соединений	195
10.3. Свойства соединений <i>s</i> -элементов	205
10.4. Свойства соединений <i>d</i> -элементов.	210
10.5. Свойства соединений <i>p</i> -элементов.	221
10.6. Роль химических элементов в процессах адаптации организма к воздействиям неблагоприятных факторов окружающей среды	228
10.7. Биорегуляторные свойства комплексонов металлов.	233
10.8. Взаимодействие между макро- и микроэлементами . . .	240
10.9. Биосфера — источник макро- и микроэлементов организма	244
10.10. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	248
10.11. Тестовые задания	250
Глава 11. Экологические аспекты химических элементов	252
11.1. Актуальные проблемы устойчивого развития биосферы России.	252
11.2. Эколого-адаптивный принцип устойчивого развития биосферы	257
11.3. Биогеохимические провинции	261
11.4. Эндемические заболевания	265
11.5. Возможные случаи нарушения металлолигандного гомеостаза организма.	268
11.6. Токсичные и нетоксичные элементы. Положение их в периодической системе Д.И. Менделеева	270
11.7. Механизмы защиты внутренней среды организма от ксенобиотиков.	277
11.8. Дезинтоксикационная терапия.	278
11.9. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	282
11.10. Тестовые задания	282
ЧАСТЬ IV. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ	285
Глава 12. Физическая химия поверхностных явлений	287
12.1. Образование и растворение осадков. Константа растворимости	287

12.2. Общая характеристика сорбционных явлений. Физическая сорбция и хемосорбция. Адсорбция и абсорбция.	291
12.3. Адсорбционные равновесия на подвижных границах раздела фаз. Поверхностная энергия. Адсорбция из растворов на твердой поверхности. Правило выравнивания полярностей фаз Ребиндера, правило Дюкло–Траубе. Уравнение Лэнгмюра	292
12.4. Избирательная и обменная адсорбция ионов. Лиотропные ряды. Правило Панета–Фаянса. Иониты. Катиониты, аниониты	296
12.5. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	299
12.6. Тестовые задания	300
Глава 13. Физическая химия дисперсных систем.	303
13.1. Дисперсные системы, их классификации, свойства.	303
13.2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов. Осмос. Осмотическое давление	307
13.3. Мицеллярная теория строения коллоидных частиц	309
13.4. Электрокинетический потенциал коллоидной частицы	310
13.5. Электрокинетические явления. Электрофорез. Электрофорез в медико-биологических исследованиях.	311
13.6. Устойчивость коллоидных растворов. Седиментационная, агрегативная и конденсационная устойчивость лиозолой. Факторы, влияющие на устойчивость	313
13.7. Коагуляция золей. Правила коагуляции. Кинетика коагуляции	314
13.8. Стабилизация коллоидных систем (защита коллоидных растворов)	317
13.9. Пептизация	319
13.10. Гели и студни. Тиксотропия. Синерезис.	320
13.11. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	321
13.12. Тестовые задания	323
Глава 14. Свойства растворов высокомолекулярных соединений.	326
14.1. Основные понятия химии полимеров. Строение высокомолекулярных соединений	326

14.2. Изoeлектрическая точка полиамфолитов	329
14.3. Термодинамика образования растворов биополимеров	331
14.4. Осмотическое давление растворов биополимеров	337
14.5. Мембранное равновесие	338
14.6. Аномальная вязкость растворов ВМС	339
14.7. Агрегативная устойчивость растворов ВМС и ее нарушение	342
14.8. Коллоидная защита	344
14.9. Вопросы и задачи для самопроверки подготовленности к занятиям и экзаменам	345
14.10. Тестовые задания	346
Ответы к тестовым заданиям	349
Литература	350
Словарь терминов	352
Приложение 1	380
Приложение 2	383
Приложение 3	384
Приложение 4	384
Приложение 5	385
Приложение 6	385
Приложение 7	386
Приложение 8	396
Приложение 9	397
Предметный указатель	398

Глава 1

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И БИОЭНЕРГЕТИКИ

1.1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КАК ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА БИОЭНЕРГЕТИКИ. ЗАКОНЫ БИОЭНЕРГЕТИКИ. ПОНЯТИЕ СИСТЕМЫ

В основе жизни лежит обмен веществ, который сопровождается процессами превращения энергии. Для понимания этих процессов необходимы знания основ биоэнергетики и термодинамики.

Науку, изучающую трансформацию энергии в живых системах, называют биоэнергетикой. Теоретической базой биоэнергетики является химическая термодинамика.

Первый закон биоэнергетики

Живая клетка избегает прямого использования энергии внешних ресурсов для совершения полезной работы. Она сначала превращает ее в одну из трех конвертируемых форм энергии. А именно в аденозинтрифосфорную кислоту (АТФ), натриевый потенциал ($\Delta\mu\text{Na}^+$), протонный потенциал ($\Delta\mu\text{H}^+$), две формы которого представлены на рис. 1.1.

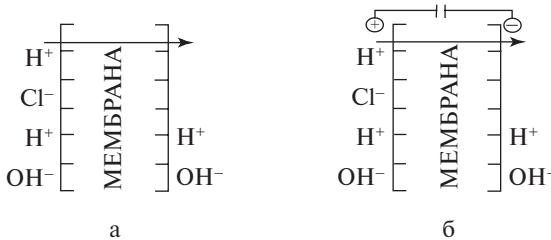


Рис. 1.1: а — градиент кислотности; б — градиент электрического поля

Полученная в организме энергия расходуется на осуществление различных энергоемких процессов и играет роль посредника между процессами запасания и ее транспорта. Простейшим примером конвертации энергии в запас может быть гликолиз или расщепление углеводов до молочной кислоты: $\text{углевод} + \text{АДФ} \rightarrow \text{молочная кислота} + \text{АТФ}$.

Если АТФ используется для совершения механической работы (у животных для мышечного сокращения), то цепь процессов завершается расщеплением АТФ до АДФ и H_3PO_4 сократительным белком актомиозином: $\text{АТФ} + \text{НОН} \rightarrow \text{АДФ} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{механическая работа}$. $\Delta G^\circ = -29,2 \text{ кДж/моль}$.

Второй закон биоэнергетики

Любая живая клетка всегда располагает как минимум двумя формами энергии: энергией макроэргических связей АТФ и энергией, связанной с мембраной ($\Delta\mu\text{H}^+$ либо $\Delta\mu\text{Na}^+$). Клетки растений располагают АТФ и $\Delta\mu\text{H}^+$. $\Delta\mu\text{Na}^+$ может образоваться на плазмолемме и играет подчиненную роль. Животная клетка обладает всеми тремя формами энергии. Для плазмолеммы характерен $\Delta\mu\text{Na}^+$, а для внутриклеточных мембран — $\Delta\mu\text{H}^+$.

Третий закон биоэнергетики

Энергетические формы могут превращаться одна в другую. Поэтому получение хотя бы одной из них за счет внешних ресурсов достаточно для поддержания жизнедеятельности. Взаимопревращения АТФ, $\Delta\mu\text{Na}^+$, $\Delta\mu\text{H}^+$ осуществляются специальными ферментами. Взаимопереход $\text{АТФ} \leftrightarrow \Delta\mu\text{Na}^+$ обеспечивается Na^+ -АТФ-синтазой, превращение $\text{АТФ} \leftrightarrow \Delta\mu\text{H}^+$ катализируется H^+ -АТФ-синтазой, а равновесие $\Delta\mu\text{H}^+ \leftrightarrow \Delta\mu\text{Na}^+$ осуществляется H^+/Na^+ -антипортом.

Термодинамика изучает законы взаимного превращения различных видов энергии при химических и физических процессах, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы.

Теплота — неупорядоченная форма передачи энергии в результате контакта непрерывно движущихся микрочастиц. Условием передачи энергии в форме теплоты является наличие температурного градиента, тогда теплота переходит из более горячей области в более холодную.

Работа — упорядоченная форма передачи энергии, связанная с преодолением внешнего сопротивления.

Термодинамика рассматривает поведение и свойства тел, т.е. макроскопических систем, состоящих из большого числа молекул. Предметом изучения термодинамики являются энергия и законы взаимных превращений форм энергии в равновесных системах.

Первый закон термодинамики утверждает, что общий запас внутренней энергии остается постоянным, если отсутствует обмен с окружающей средой, доказывает эквивалентность различных форм энергии.

Энергия (от гр. *energeia* — деятельность) — одно из основных свойств материи, мера ее движения и взаимодействия; мера перехода одной формы движения в другую; степень изменчивости системы; способность производить работу.

Химическая термодинамика применяет законы термодинамики к изучению состава, свойств и поведения веществ в химических процессах. Она является теоретической основой биоэнергетики. В термодинамике часто используют понятие «термодинамическая система».

Система — это тело или совокупность тел, выделенных из пространства. **Все, что окружает систему, называют средой. Часть системы, имеющая одинаковые во всем объеме физические и химические свойства и отделенная от других частей поверхностью раздела, называется фазой.**

В зависимости от фазового состава различают: 1) *гомогенные системы* — состоят из одной фазы (физиологический раствор, плазма крови); 2) *гетерогенные системы* — состоят из двух фаз или более. На поверхности раздела фаз такой системы некоторые свойства изменяются скачкообразно (суспензия мела в воде, кровь).

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые, изолированные системы.

Открытые системы могут обмениваться с окружающей средой как веществом, так и энергией. Примерами могут служить живой организм, раствор в открытой колбе, химический завод. *Закрытая система* может обмениваться с окружающей средой только энергией. Такие системы типичны для химических экспериментов и производств. Раствор химического вещества в колбе с пробкой, промышленные установки и реакторы, спроектированные с учетом исключения загрязнений окружающей среды токсичными веществами. В анатомическом музее препарат в форме изолированного органа тоже представляет собой закрытую систему. В *изолированных системах* отсутствует всякий обмен с окружающей средой, как веществом, так и энергией. В действительности невозможно устранить обмен теплотой. Поэтому строго изолированных систем не существует. Как некоторое приближение к изолированной системе можно представить жидкость, помещенную в термос.

Количественно свойства системы оценивают термодинамическими параметрами. **Состоянием системы называется совокупность условий существования и состава системы.**

Равновесное состояние проявляется, когда все свойства системы остаются постоянными во времени и в системе отсутствуют потоки

вещества и энергии. Если свойства системы постоянны, но имеются потоки вещества и энергии, такое состояние называют *стационарным*.

Сосуд с двумя закрытыми трубками имеет постоянный уровень жидкости — равновесное состояние. Если трубы открыты и уровень постоянен, то через сосуд проходит поток жидкости — стационарное состояние. Живой организм — открытая стационарная система, основные параметры постоянны. Если свойства системы меняются во времени, состояние называется *переходным* (неравновесным). Переход системы из одного состояния в другое называется *процессом*. Процессы бывают *изобарными* — протекающими при постоянном давлении, *изохорными* — протекающими при постоянном объеме, *изотермическими* — протекающими при постоянной температуре, *адиабатическими* — протекающими без передачи теплоты (быстрые химические реакции). По причинности выделяют *самопроизвольные* и *вынужденные* процессы.

Для создания таблиц термодинамических свойств веществ особое значение имеет выбор *стандартного состояния*. Стандартным состоянием вещества считается устойчивая форма вещества при *стандартных условиях*: температуре 298,15 К (25 °С) и давлении 10⁵ Па (750,06 мм рт. ст.). Также выделяют так называемые *нормальные условия* для газов: температуру 273,15 К (0 °С) и давление 101325 Па = 1 атм. (760 мм рт. ст.). Стандартным состоянием раствора считается раствор, находящийся в стандартных условиях и имеющий концентрацию растворенного вещества 1 моль/л.

1.2. ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ

От термодинамических переменных параметров состояния зависят различные свойства системы, которые называются *функциями состояния*. К ним относятся *внутренняя энергия* (U или E), *энтальпия* (H), *энтропия* (S), *свободная энергия* [энергия Гиббса (G)] и др. Они зависят от термодинамических параметров, но не зависят от способа, которым это состояние достигнуто.

Каждая система обладает определенным запасом энергии, называемой внутренней энергией. Внутренняя энергия системы (U) представляет собой сумму энергий всех видов движений (поступательного, вращательного, колебательного) частиц системы (молекул, ионов, ядер).