

**ВИННИЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н.И. ПИРОГОВА**

Кафедра биологической и общей химии

СМИРНОВА О. В.

**ЭЛЕМЕНТЫ КАЧЕСТВЕННОГО И
КОЛИЧЕСТВЕННОГО
АНАЛИЗА**

Винница 2012

Содержание

I. Химия биогенных элементов и основы качественного анализа	3
1) s-Элементы	4
2) p-Элементы	7
3) d-Элементы	13
4) Окислительно-восстановительные реакции	19
5) Комплексообразование в биологических системах	22
II. Растворы	29
1) Общая характеристика растворов	29
2) Способы выражения концентрации растворов	33
III. Основы титриметрического анализа	36
1) Алкалиметрия	38
2) Ацидиметрия	40

Компьютерная верстка – Нечипорук В.М.

Корректор – Сулим О.Г.

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Распространенность химических элементов в земной коре неравномерная. Самый распространенный элемент - кислород – 47,2%, затем кремний – 27,6%, из металлов – алюминий – 8,8%.

Взаимосвязь химического состава земной коры, мирового океана и химического состава живых организмов показал в своих трудах академик В.И.Вернадский, который считал, что живые организмы и земная кора составляют единое целое – *биосферу*.

Биосфера – определенная среда, которая преобразована человеком и космическим излучением и приспособлена к жизни.

Основные положения теории В.И.Вернадского:

1. Создал науку *биогеохимию* – роль живого вещества в миграции и концентрации химических элементов в земной коре (кругооборот), а также значение химических элементов в жизнедеятельности и эволюции живых организмов.
2. Живые организмы и земная кора это единая система. Живые организмы принимают активное участие в геохимических процессах химических элементов.
3. Химический состав земной коры и живого организма похож.
4. Организм ассимилирует из окружающей среды необходимые элементы, концентрируя их в определенных органах и тканях.
5. Биогеохимические провинции (эндемический зоб, эндемическая подагра, кариес зубов и т.д.).

Недостаток или избыток некоторых элементов в земной коре может привести к различным *эндемическим заболеваниям*. Такие территории называются *биогеохимическими провинциями*.

Биогеохимические провинции в Украине:

- 1) западные области Украины, некоторые районы Крыма, Крыжопольский район в Винницкой области – недостаток йода;
- 2) Полесье – недостаток Co, Zn, Mn, Mo, B – причина рассеянного склероза;
- 3) Донбасс – добыча ртути – частые инфекционные заболевания, разрушение зубов, болезни костей и суставов.

В окружающую среду попадает много токсических веществ: CO, CO₂, SO₂, H₂S, соединения Pb, Hg и др. Задача химиков, экологов, медиков вести активную работу по предотвращению заражения населения.

В живых организмах обнаружено около 80 химических элементов. Они играют определенную роль в развитии организма и называются *биогенными элементами*.

Организм человека получает химические элементы с пищей и водой, из воздуха. Из них выделяют элементы *органогены* – C, H, O, N, P, S,

процентное содержание которых в организме человека 97,4% и которые составляют основу жизни.

В зависимости от процентного содержания элементы в организме человека делятся на:

- а) макроэлементы 10^{-2} % и больше - С, Н, О, N, P, S, Na, Ca, K, Mg, Cl;
- б) микроэлементы 10^{-3} - 10^{-12} % - Mn, Cu, Fe, Zn, Co, I, Mo.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ s-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

s-Элементами называются химические элементы, в которых заполняется s-подуровень внешнего энергетического уровня.
 Это элементы I-A и II-A групп периодической системы Д.И.Менделеева. Электронную конфигурацию, т.е. распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням, для атомов и ионов s-элементов можно показать на примере Na и Ca:



В группе усиливаются металлические свойства.

Степени окисления и основные соединения s-элементов показаны в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика некоторых s-элементов

Элемент, степень окисления	Оксиды	Пероксиды	Гидроксиды	Соли
H ₂ , +1, -1	H ₂ O	H ₂ O ₂		
Na, +1	Na ₂ O	Na ₂ O ₂	NaOH	NaCl, Na ₂ CO ₃ , NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaHSO ₄ , Na ₃ PO ₄ , NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄
Ca, +2	CaO	CaO ₂	Ca(OH) ₂	CaCl ₂ , CaCO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ , CaSO ₄ , Ca(HSO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , CaHPO ₄

Биологическая роль s – элементов

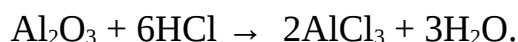
Таблица 2

Элемент	Нахождение и роль в организме	Лекарственные вещества	Токсическое действие, антидоты
Н	Элемент-органоген	H_2O_2 -- 3-% -- антисептик; местное кровоостанавливающее средство; HCl -- 8,2-8,3% --при пониженной кислотности желудочного сока.	-
Na	Внеклеточный катион. Буферные системы, осмос, К,Na—насос.	$NaCl$ -- 0,9% -- физиологический раствор (изотонический раствор) – простейший кровезаменитель; для приготовления растворов лекарственных веществ; $NaCl$ -- 4-10% -- гипертонические растворы для гипертонических повязок; $NaHCO_3$ - питьевая сода, антацидное средство; Na_2SO_4 – легкое слабительное.	-
Ca	Костная и зубная ткани в виде соединений: $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ или $CaCO_3 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$CaCl_2$ -- противоаллергический, противовоспалительный препарат; повышает свертываемость крови. Ca-глюконат -- противоаллергическое, противовоспалительное действие; $2CaSO_4 \cdot H_2O$ -- жженный гипс для ГИПСОВЫХ ПОВЯЗОК.	-

Mg	Внутриклеточный ион; противоспазмалитическое действие	MgSO ₄ – 25%-ный раствор, сильное слабительное, MgO -- жженая магнезия, антацидное действие; MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 3H ₂ O -- белая магнезия, антацидное действие; 3MgO · 4 SiO ₂ · H ₂ O -- тальк, адсорбирующее средство для присыпок.	
Ba	Сетчатка глаза	BaSO ₄ -- контрастное вещество в рентгенографии	Растворимые соли Ba ⁺² токсичны; антидоты -- Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄

В периоде усиливаются неметаллические свойства.

Алюминий проявляет амфотерные свойства, т.е. сам алюминий Al, его оксид Al₂O₃ и гидроксид Al(OH)₃ могут взаимодействовать и с кислотами и со щелочами:



В этой реакции алюминий оксид проявляет основные свойства.

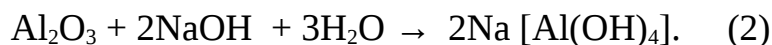
При сплавлении алюминий оксида со щелочью образуется натрий алюминат:



(Для вывода формулы натрий алюмината следует предположить, что если бы алюминий оксид мог взаимодействовать с водой, то ему соответствовала бы кислота HAlO₂:

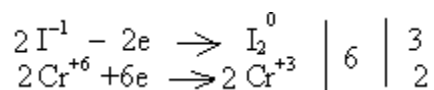
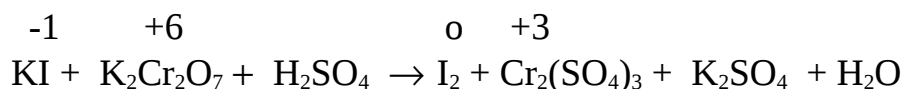
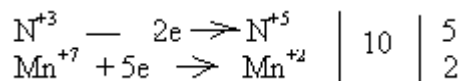
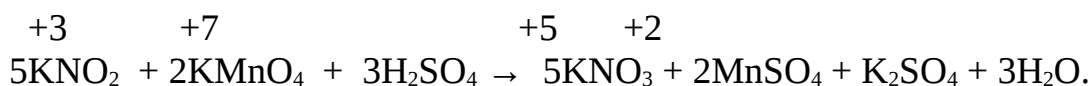


В водном растворе образуется комплексное соединение:



В реакциях 1 и 2 алюминий оксид проявляет амфотерные свойства.

Многие р-элементы проявляют окислительно-восстановительные свойства:



Степени окисления и основные соединения некоторых р-элементов показаны в таблице 3.

Таблица 3

Элемент, степени окисления	Кислородные и водородные соединения	Кислоты, основания	Соли
Al, +3	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	AlCl ₃ , Al(NO ₃) ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , AlPO ₄ , NaAlO ₂
C, +2 +4	CO, CO ₂	H ₂ CO ₃	карбонаты-Na ₂ CO ₃ , гидрокарбонаты- NaHCO ₃

N, -3 +1 +2 +3 +4 +5	NH ₃ , N ₂ O NO N ₂ O ₃ NO ₂ N ₂ O ₅	NH ₄ OH HNO ₂ HNO ₃ + HNO ₂ HNO ₃	NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃ несолеобразующий несолеобразующий нитриты – NaNO ₂ , Ca(NO ₂) ₂ нитраты + нитриты – NaNO ₃ + NaNO ₂ нитраты – NaNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂
P, -3 +3 +5	PH ₃ , P ₂ O ₃ , P ₂ O ₅	H ₃ PO ₃ H ₃ PO ₄	Фосфиты – Na ₃ PO ₃ фосфаты – Na ₃ PO ₄ гидрофосфаты – Na ₂ HPO ₄ дигидрофосфаты – Na ₂ HPO ₄
S, -2 +4 +6	H ₂ S SO ₂ SO ₃	H ₂ S H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₄	сульфиды - Na ₂ S, CaS гидросульфиды–NaHS, Ca(HS) ₂ сульфиты- Na ₂ SO ₃ , CaSO ₃ гидросульфиты- NaHSO ₃ , Ca(HSO ₃) ₂ сульфаты – Na ₂ SO ₄ , CaSO ₄ гидросульфаты -NaHSO ₄ , Ca(HSO ₄) ₂
Cl, -1 +1 +3 +5 +7	HCl	HCl HClO HClO ₂ HClO ₃ HClO ₄	хлориды – NaCl, CaCl ₂ гипохлориты –NaClO, Ca(ClO) ₂ хлориты – NaClO ₂ гипохлораты – KClO ₃ (бертолетовая соль) перхлораты – KClO ₄
Br, -1, +1, +3	HBr	HBr	бромиды - NaBr, CaBr ₂
I, -1, +1, +3	HI	HI	иодиды - NaI, CaI ₂

Биологическая роль р-элементов

Таблица 4

Элемент	Нахождение и роль в организме	Лекарственные вещества	Токсическое действие, антидоты
В	Углеводно-фосфорный обмен	H_3BO_3 – дезинфицирующие свойства (глазные и ушные капли) $Na_2B_4O_7$ (бура) – антисептик.	
Al	кровь, участвует в построении эпителиальной и соединительной ткани	$Al(OH)_3$ – адсорбирующие и антацидные свойства; <i>альмагель</i> – водная суспензия; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ – каолин, адсорбирующее действие; $Al_2(SO_4)_3$ – кровоостанавливающее, противомикробное действие; $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (квасцы) – кровоостанавливающее, противомикробное действие; $Al_2(SO_4)_3$ – для очистки воды.	
С	Органоген, 21,15%	С (карболен, активированный уголь) – адсорбирует газы при метеоризме, токсические вещества; CO_2 – стимулирующее действие на центр дыхания, ингаляции, ванны; $NaHCO_3$ - питьевая сода, антацидное средство.	Угольная пыль – антракоз; CO - угарный газ; антидот – кислород;

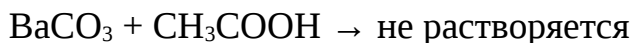
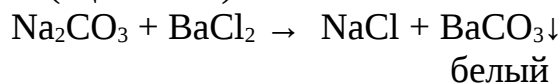
Si	хрусталик глаза, волосы; придает прочность, эластичность тканям.	кремний карбид и оксид применяются в стоматологии.	SiO ₂ – пыль вызывает <i>силикоз</i> ;
Pb	биологическая роль не изучена	(CH ₃ COO)(OH)Pb – свинцовая вода; противовоспалительное, противомикробное действие.	Pb ⁺² – токсичный, связывает SH-группы белков-ферментов;
N	Органоген; 3,1%; белки, нуклеиновые кислоты.	NH ₄ OH – 9,5-10,5% раствор, раздражающее действие на ЦНС; NH ₄ Cl – диуретик; NaNO ₂ – сосудорасширяющее средство; N ₂ O – ингаляционный наркоз.	
P	Органоген; 0,95%; нуклеиновые кислоты, АТФ, костная и зубная ткани Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ или CaCO ₃ · 3Ca ₃ (PO ₄) ₂ · H ₂ O	кальций глицерофосфат – общеукрепляющее средство; АТФ – энергетический препарат.	P белый сильный яд; антидот 0,5% раствор CuSO ₄ .
As	Мозговая ткань, мышцы; участвует в синтезе гемоглобина	As-органические соединения - для лечения венерических заболеваний; As ₂ O ₃ – некротизирует ткани (применяется в стоматологии)	As ₂ O ₃ – белый мышьяк, сильный яд; антидоты – Na ₂ S, MgS, Na ₂ S ₂ O ₃
O	Органоген; 62,4%	O ₂ + CO ₂ - возбуждает дыхательный центр;	
S	Органоген; 0,16%; белки, аминокислоты – цистеин, метионин;	S (очищенная) – противомикробное действие; SO ₂ – дезинфицирующее средство; Na ₂ SO ₄ – легкое слабительное; S-органические соединения –	SO ₂ – раздражающее действие на слизистые оболочки дыхательных путей

		сульфамидные препараты – противомикробное действие; H ₃ C-SO-CH ₃ – димексид; хорошо проникает через биологические мембраны; противовоспалительное действие.	и глаз.
F	Костная и зубная ткань Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	NaF, KF – для лечения кариеса	Избыток фтора вызывает флуороз или крапчатая эмаль
Cl	Желудочный сок, внеклеточный анион	HCl -- 8,2-8,3% --при пониженной кислотности желудочного сока; NaCl – 0,9% раствор, простейший кровезаменитель; CaCl ₂ +Ca(OCl) ₂ – хлорная известь, хлорамин– дезинфицирующие средства	Cl ₂ – газ, раздражающее действие на слизистые оболочки
Br	Гипофиз, почки; усиливает процессы торможения ЦНС	NaBr, KBr, NH ₄ Br – успокоительные средства	
I	Щитовидная железа (гормон тироксин)	I ₂ спиртовой раствор – 5%,10% - дезинфицирующее средство; I ₂ + водный раствор KI – раствор Люголя – дезинфицирующее средство при ангинах	

Качественные реакции на p-элементы

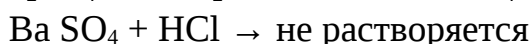
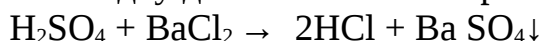
1. Качественная реакция на карбонат-анион

В пробирку внести 2 капли раствора Na_2CO_3 и добавить 2 капли раствора BaCl_2 . Указать внешний эффект реакции. К осадку добавить раствор уксусной (ацетатной) кислоты.



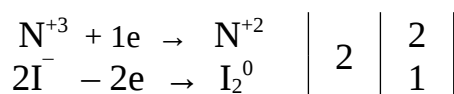
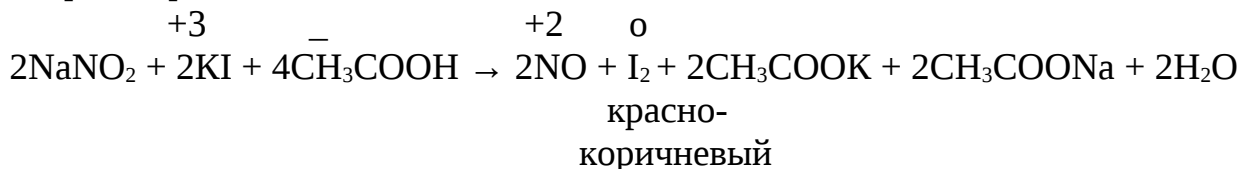
2. Качественная реакция на сульфат – анион.

В пробирку внести 2 капли раствора H_2SO_4 и добавить 2 капли раствора BaCl_2 . К осадку добавить 5 капель раствора HCl .



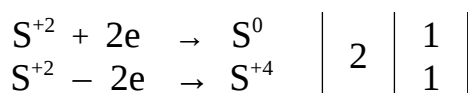
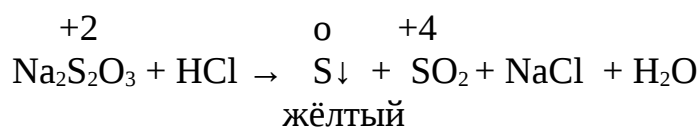
3. Качественная реакция на нитрит – анион.

В пробирку внести 2 капли раствора NaNO_2 , добавить 2 капли раствора уксусной (ацетатной) кислоты CH_3COOH и 2 капли раствора KI .



4. Качественная реакция на тиосульфат – анион.

В пробирку внести 3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавить 2 капли раствора HCl .



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ d-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

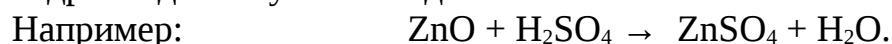
d-Элементами называются химические элементы, в которых заполняется d-подуровень предпоследнего энергетического уровня.

Это элементы I-Б, II-Б, III-Б, IV-Б, V-Б, VI-Б, VII-Б и VIII-Б групп периодической системы Д.И.Менделеева.

Электронную конфигурацию, т.е. распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням, для атомов и ионов d -элементов можно показать на примере V и Cu:

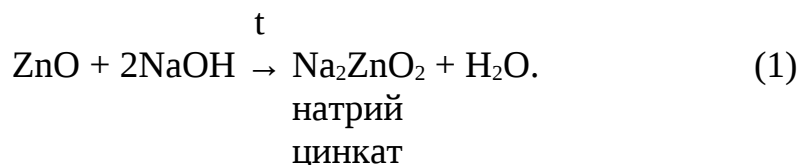


d – Элементы это металлы. Но некоторые из них проявляют амфотерные свойства. Так Zn, Cr и в меньшей степени Fe, а также их оксиды и гидроксиды могут взаимодействовать как с кислотами так и со щелочами.

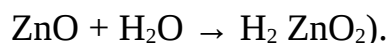


В этой реакции ZnO проявляет основные свойства.

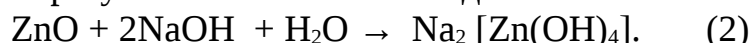
При сплавлении ZnO с натрий гидроксидом проявляются кислотные свойства цинк оксида:



(Для вывода формулы соли натрий цинката следует предположить, что если бы цинк оксид мог взаимодействовать с водой, то ему соответствовала бы кислота H_2ZnO_2 :



В водном растворе образуется комплексное соединение:



В реакциях 1 и 2 ZnO проявляет амфотерные свойства.

Многие d-элементы имеют переменную валентность, поэтому они образуют несколько оксидов с различными свойствами, которым соответствуют основания или кислоты (таблица 5):

Таблица 5

Элемент	Степень окисления	Свойства	Оксид	Основание	Кислота	Соли
Mn	+2	основные	MnO	Mn(OH) ₂	–	MnCl ₂
	+4	амфотерные	MnO ₂	Mn(OH) ₄	–	K ₂ MnO ₃
	+7	кислотные	Mn ₂ O ₇	–	HMnO ₄	KMnO ₄
Fe	+2	основные	FeO	Fe(OH) ₂	–	FeCl ₂ , FeSO ₄
	+3	амфотерные	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	–	FeCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃
	+6		–	–	–	NaFeO ₂ K ₂ FeO ₄

		кислотные				
Zn	+2	амфотерны е	ZnO	Zn(OH) ₂	–	ZnCl ₂ , Na ₂ ZnO ₂

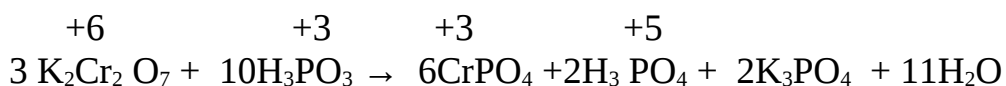
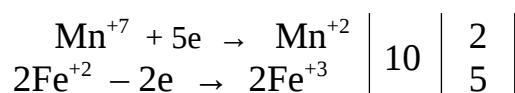
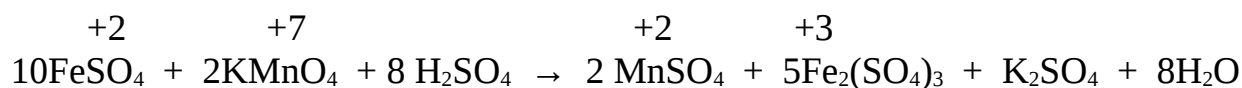
Знак « – » означает, что соединение не существует или нестойкое.

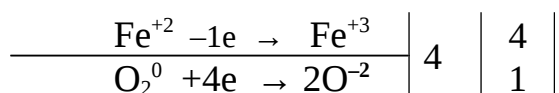
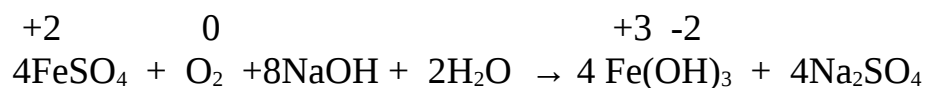
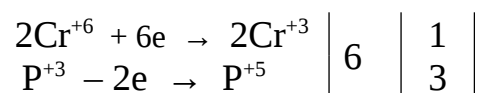
Многие d-элементы проявляют *окислительно-восстановительные* свойства, которые изменяются в зависимости от степени окисления (таблица 6):

Таблица 6

Элемент	Степень окисления	Окислитель или восстановитель
Fe	+2	восстановитель
	+3	окислитель и восстановитель
	+6	окислитель
Cr	+2	восстановитель
	+3	восстановитель и окислитель
	+6	сильный окислитель
Mn	+2	восстановитель
	+4	окислитель и восстановитель
	+6	окислитель и восстановитель
	+7	сильный окислитель

Окислительно-восстановительные свойства d-элементов покажем на примерах:





Степени окисления и основные соединения некоторых d-элементов показаны в таблице 7.

Таблица 7

Элемент, степени окисления	Кислородные соединения	Кислоты, основания	Соли
Cr, +3	Cr ₂ O ₃ CrO ₃	Cr(OH) ₃	CrCl ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ NaCrO ₂
+6		H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇
Mn +2	MnO	Mn(OH) ₂	MnCl ₂ , MnSO ₄
+7	Mn ₂ O ₇	HMnO ₄	KMnO ₄
Fe +2	FeO	Fe(OH) ₂	FeCl ₂ , FeSO ₄
+3	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	FeCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ NaFeO ₂
Cu +2	CuO	Cu(OH) ₂	CuCl ₂ , CuSO ₄
Zn +2	ZnO	Zn(OH) ₂	ZnCl ₂ , ZnSO ₄ Na ₂ ZnO ₂

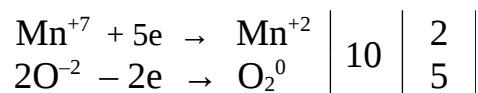
Для d-элементов характерно образование комплексных соединений, что будет рассмотрено ниже.

Биологическая роль d-элементов

Таблица 8

Элемент	Нахождение и роль в организме	Лекарственные вещества	Токсическое действие, антидоты
Fe	гемоглобин (Fe ⁺²);	FeCl ₃ ·6H ₂ O–	

	каталаза и пероксидаза ($\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$); цитохром с ($\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$); процессы кроветворения и перенос электронов	кровоостанавливающее; препараты железа для лечения железодефицитной анемии	
Cr	ферменты пепсин, трипсин; обмен глюкозы	хром пиколинат при диабете	соединения Cr^{+6} вызывают заболевания кожи и слизистых оболочек
Mn	легкие, мышцы; активатор ферментов	KMnO_4 – антисептик	
Co	процессы кроветворения	витамин B_{12} (цианкобаламин)	
Ni	поджелудочная железа; влияет на углеводный обмен		канцероген
Mo	фермент ксантиноксидаза; метаболизм пуринов		при избытке нарушается пуриновый обмен – эндемическая подагра
Cu	печень; процессы кроветворения		При избытке меди – болезнь Вильсона; CuSO_4 – антидот при отравлении белым фосфором
Zn	фермент карбоангидраза; железы внутренней секреции; процессы размножения	ZnSO_4 (0,1-0,25%) –вяжущее, противовоспалительное действие (глазные капли); ZnO – противомикробное, вяжущее действие (в дерматологии)	
Ag	почки, железы внутренней секреции	AgNO_3 (ляпис) – бактерицидное, вяжущее действие; протаргол, колларгол (коллоидные растворы серебра) – бактерицидное	



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называют реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов, входящих в состав молекул реагирующих веществ.

Степень окисления – это условный заряд атома, который вычисляют исходя из предположения, что молекула состоит из ионов, а общий заряд молекулы равен нулю.

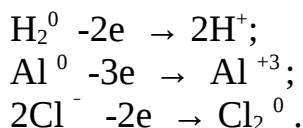
При вычислении степени окисления исходят из того, что степень окисления водорода всегда +1 (кроме гидридов), кислорода - 2 (кроме пероксидов), щелочных металлов +1, щелочно-земельных металлов +2.

Например, степень окисления азота в нитратной кислоте HNO_3 вычисляют исходя из того, что степень окисления водорода +1, кислорода - 2, три атома кислорода дают -6; тогда:

$$X + 1 + (-6) = 0; \quad X = +5.$$

А. Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций

1) *Восстановители* - это молекулы, атомы или ионы, которые отдают электроны. При этом они окисляются:



Наиболее распространенные восстановители:

молекулы: CO , H_2 , муравьиный альдегид;

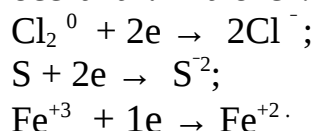
атомы: металлов, неметаллов (C,S,P);

отрицательно заряженные ионы неметаллов: Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , N^{-3} , P^{-3} ;

ионы металлов в низшей степени окисления: Fe^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} ;

электрический ток на катоде.

2) *Окислители* – это молекулы, атомы или ионы, которые принимают электроны. При этом они восстанавливаются:



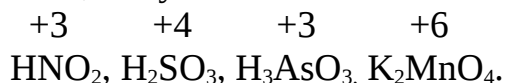
Наиболее распространенные окислители:

молекулы: O_2 , O_3 , $KMnO_4$, MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$, PbO_2 , CrO_3 , HNO_3 , галогены;
неметаллы в положительной степени окисления: N^{+5} , S^{+6} , Cl^+ , Cl^{+3} , Cl^{+5} , Cl^{+7} ;
ионы металлов в высшей степени окисления: Fe^{+3} , Cr^{+6} , Mn^{+7} , Pb^{+4} ;
электрический ток на аноде.

3) *Окисление* – это процесс отдачи электронов молекулой, атомом или ионом. Т.е. при окислении степень окисления повышается.

4) *Восстановление* – это процесс присоединения электронов молекулой, атомом или ионом. Т.е. при восстановлении степень окисления понижается. Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. При этом число электронов, которое отдает восстановитель равно числу электронов, которое принимает окислитель.

5) Соединения, которые содержат атом с промежуточной степенью окисления, могут быть как окислителями так и восстановителями:



Б. Окислительно-восстановительные процессы и периодическая система.

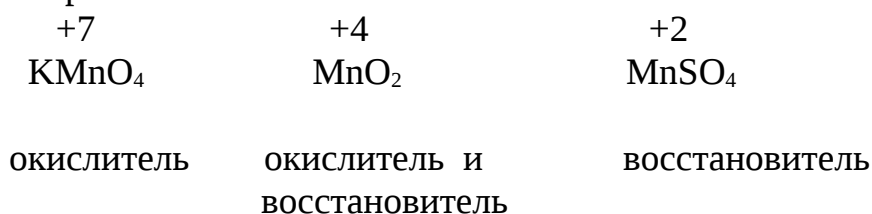
В *периодах* с ростом порядкового номера элемента восстановительные свойства уменьшаются, а окислительные увеличиваются, так как легче принять электроны до завершения энергетического уровня. Так, щелочные металлы - сильные восстановители, галогены – сильные окислители.

В *главных подгруппах* восстановительные свойства увеличиваются, так как увеличивается радиус атома, и электроны легче отщепляются.

В *побочных подгруппах* находятся только металлы, поэтому они восстановители.

Окислительно-восстановительные свойства связаны с *электроотрицательностью*: чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее его окислительные свойства (F – самый электроотрицательный элемент). И, наоборот, металлы с низкой электроотрицательностью являются восстановителями.

Окислительно-восстановительные свойства зависят от величины степени окисления: чем больше положительный заряд одного и того же элемента, тем сильнее выражены окислительные свойства:

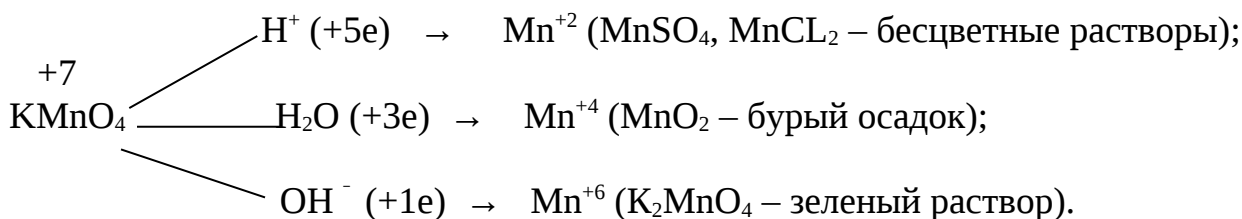


В) Влияние среды на ход окислительно-восстановительной реакции.

1) Для создания кислой среды используют H_2SO_4 . Соляная кислота HCl может быть не только средой, но и восстановителем. Азотная кислота HNO_3 , может быть не только средой, но и окислителем.

2) Для создания щелочной среды используют щелочи NaOH , KOH , а также Na_2CO_3 .

Влияние среды на ход окислительно-восстановительной реакции можно показать на примере восстановления KMnO_4 .



Г. Изменение окислителей и восстановителей в ходе реакции.

1) В кислой среде ионы H^+ и OH^- образуют воду.

2) В кислой среде катионы металлов (+1, +2, +3) образуют соли с кислотными остатками.

3) Ионы металлов, которые дают нерастворимые в воде основания, в щелочной и нейтральной средах, дают соответствующие основания ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$).

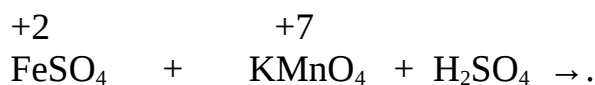
4) Ионы металлов, которые дают амфотерные гидроксиды, в щелочной среде дают соответствующие соли ($\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$).

Д. Составление окислительно-восстановительных уравнений.

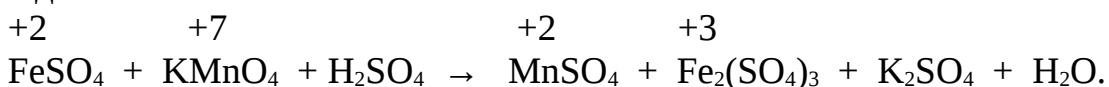
1) Записывают формулы исходных веществ:



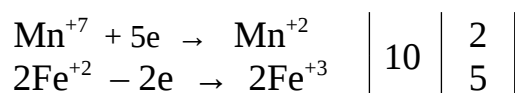
2) Найти окислитель и восстановитель в зависимости от степени окисления:



3) Записывают формулы продуктов реакции в соответствии с изменением исходных окислителя и восстановителя:



4) Составляют электронный баланс и подбирают дополнительные множители так, чтобы число электронов, которые отдает восстановитель, равнялось числу электронов, которые принимает окислитель:



5) Расставляют коэффициенты в соответствии с законом сохранения массы веществ. Сначала (как правило) ставят коэффициенты к элементам, которые изменяют степень окисления, после реакции:



затем до реакции:



Далее подсчитывают число атомов-спутников этих элементов.

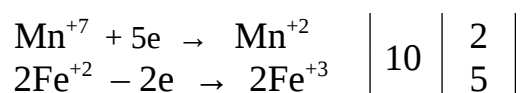
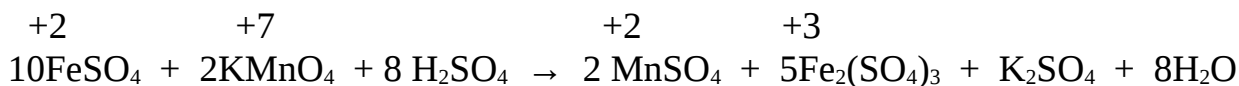
Далее число атомов водорода:



Правильность расстановки коэффициентов проверяют по количеству атомов кислорода:

80 атомов O до реакции = 80 атомов O после реакции.

Окончательный вид уравнения окислительно-восстановительной реакции следующий:



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные комплексные ионы и которые переходят в раствор в результате диссоциации.

В 1883г. швейцарский химик Альфред Вернер создал теорию, которая объясняет строение комплексных соединений.

Основные положения координационной теории Вернера:

а) *центральный атом* или комплексообразователь – это положительно заряженный ион металла (реже неметалл);

- б) *лиганды* – это электронейтральные или отрицательно заряженные ионы, которые располагаются (координируются) вокруг центрального атома. Центральный атом и лиганды составляют *внутреннюю координационную сферу*;
- в) *внешнюю координационную сферу* составляют положительно или отрицательно заряженные ионы, которые находятся на большем расстоянии от центрального иона и не связаны с ним;
- г) *координационное число* показывает число лигандов. Как правило координационное число равно удвоенной валентности металла. Примеры приведены в табл. 9.

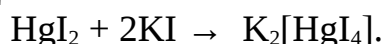
Таблица 9

Составляющие части	Катионный комплекс [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄	Анионный комплекс K ₂ [Pt(Cl) ₆]
Комплексообразователь	Cu ⁺²	Pt ⁺⁴
Лиганд	NH ₃	Cl ⁻
Внутренняя координационная сфера	Cu(NH ₃) ₄	Pt(Cl) ₆
Внешняя координационная сфера	SO ₄ ⁻²	K ⁺
Координационное число	4	6
Заряд комплексного иона	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	[Pt(Cl) ₆] ²⁻

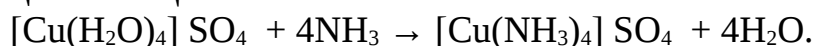
Получение комплексных соединений

Комплексные соединения получают с помощью таких реакций:

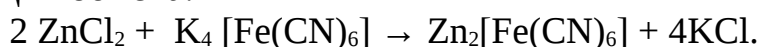
1) Реакции соединения:



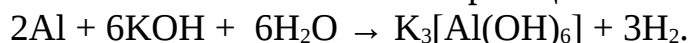
2) Реакции замещения:



3) Реакции обмена:



4) Окислительно-восстановительные реакции



Классификация комплексных соединений

1). По заряду комплексного иона:

Таблица 10

Катионные	Анионные	Нейтральные
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ Cl	Na [Al(OH) ₄] ⁻	Fe(CO) ₅

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \text{SO}_4$	$\text{H}_2 [\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{2-}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+} \text{Cl}_3$	$\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$

2). По природе лиганда:

Таблица 11

Название комплекса	Лиганд, его название	Пример соединения
Аммиакаты	NH_3 – аммин	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
Аквакомплексы	H_2O – аква	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$
Гидрохсокомплексы	OH^- – гидроксо	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
Ацидокомплексы	Cl^- – хлоро CN^- – циано NO_2^- – нитрито CO_3^{2-} – карбонато SCN^- – роданидо SO_4^{2-} – сульфато	$\text{K}_3[\text{AlCl}_6]$ $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{Na}_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ $[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$

Есть также *внутрикомплексные* соединения – хелаты, полиядерные комплексы, клатраты, фуллерены.

Одной из характеристик лигандов является их *дентатность*.

Дентатность – это число мест, которое занимает лиганды во внутренней координационной сфере комплекса.

Таблица 12

Дентатность	Лиганды
монодентатные	$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$, $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{F}^-, \text{NO}_2^-$ $\text{SCN}^-, \text{CN}^-$,
бидентатные	$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Полидентатные	аминополикарбоновые кислоты (комплексоны), белки

Номенклатура комплексных соединений

Комплексные соединения называют по таким правилам:

- 1) число лигандов называют *моно, ди, три, тетра, пента, гекса*;
- 2) лиганды называют по номенклатуре → см. таблица 11;
- 3) заряд центрального атома определяют по формуле:



- 4) катион называют в именительном падеже;
- 5) в анионном комплексе центральный атом имеет окончание *-ат*;
- 6) комплексный ион называют, начиная с координационного числа.

Примеры номенклатуры комплексных соединений даны в таблице 13

Таблица 13

Катионные комплексы	Анионные комплексы	Нейтральные комплексы
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ тетраамминцинк (II) сульфат	$\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ галий гексацианоферрат(II)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]$ диамминдихлороплатина(II)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ гексааквахром(III) хлорид	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ натрий тетрагидроксицинкат(II)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ триамминтринитрито- кобальт(III)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$ тетраамминдихлоро- платина(IV) хлорид	$\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$ калий тетрахлорокобальтат(II)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ триакватрифторо- хром(III)

Природа химической связи в комплексных соединениях

Строение, физико-химические и биологические свойства комплексных соединений зависят от природы химической связи в них. В настоящее время природу химических связей в комплексных соединениях объясняют такие теории:

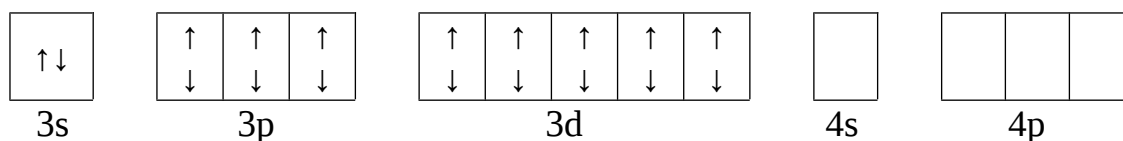
- 1) метод валентных связей;
- 2) теория кристаллического поля;
- 3) метод молекулярных орбиталей.

Остановимся на более простом *методе валентных связей*.

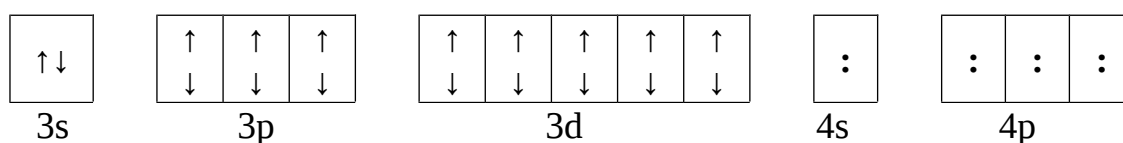
Согласно этому методу связь между центральным атомом и лигандом образуется по *донорно-акцепторному* механизму. Донором является лиганд, который отдает неподеленную электронную пару акцептору – центральному атому, который имеет свободные орбитали.

Например, при образовании иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ донором является молекула аммиака, в которой атом азота имеет неподеленную электронную пару.

Акцептором является атом цинка, у которого есть свободные d-орбитали. Электронно-графическая формула третьего и четвертого энергетических уровней иона цинка Zn^{+2} имеет вид:



Неподеленные электронные пары атомов азота от четырех молекул аммиака-лиганда располагаются на свободных 4s- и 4p- орбиталях иона цинка:



Пространственное строение комплексных соединений

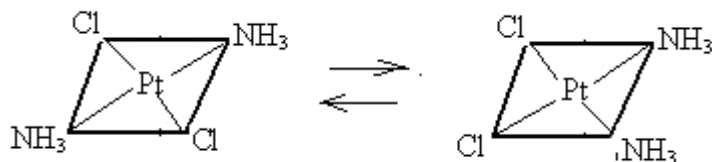
Одинаковые лиганды симметрично располагаются в пространстве вокруг центрального атома.

Таблица 14

Комплексное соединение	Координационное число	Конфигурация
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	2	линейная
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	4	плоская или тетраэдрическая
$H_2[Pt(Cl)_6]$	6	октаэдр

Изомерия комплексных соединений

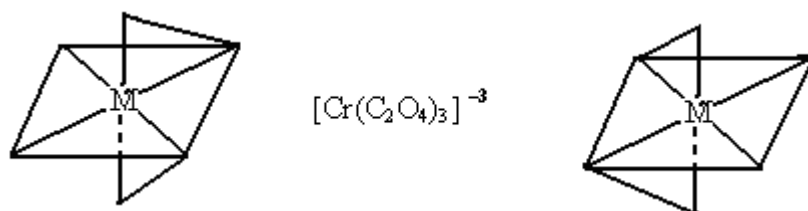
Геометрическая изомерия обусловлена разным размещением неодинаковых лигандов во внутренней сфере:



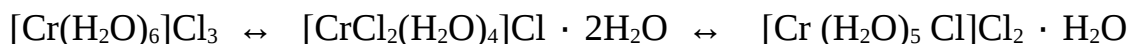
транс-конфигурация

цис-конфигурация

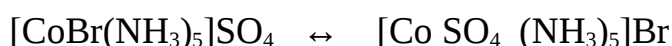
Оптическая изомерия обусловлена наличием несовместимых друг с другом зеркальных отображений:



Гидратная изомерия обусловлена разным расположением молекул воды во внутренней и внешней сферах:



Ионизационная изомерия обусловлена разным распределением кислотных остатков между внутренней и внешней сферами



Структурная или изомерия связи обусловлена разным способом соединения атомов в лиганде:



Свойства комплексных соединений

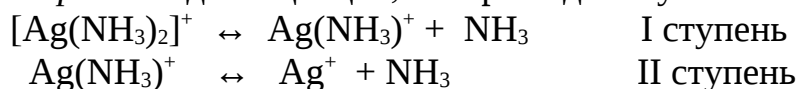
1) *Диссоциация* комплексных соединений.

Комплексные соединения являются сильными электролитами. В водном растворе они легко диссоциируют на комплексный ион и внешнюю сферу. Такая диссоциация называется *первичной*.

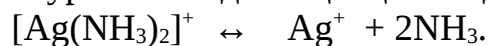
Таблица 15

Тип комплексного соединения	Уравнение диссоциации
Катионный комплекс	$[Ag(NH_3)_2]Cl \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \leftrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$.
Анионный комплекс	$K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow 4K + [Fe(CN)_6]^{4-}$ $Na_2[Zn(OH)_4] \leftrightarrow 2Na + [Zn(OH)_4]^{2-}$

Образовавшийся комплексный ион может также диссоциировать, хотя и слабее. Это *вторичная* диссоциация, которая идет ступенчато:



Можно написать уравнение диссоциации в одну стадию:



2) Устойчивость комплексных соединений.

Каждая ступень диссоциации характеризуется *константой диссоциации*.

Общую константу диссоциации комплексного иона можно записать так:

$$K_d = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}.$$

Комплексный ион тем устойчивее, чем меньше его K_d или *константа нестойкости*:

$$K_d = K_n.$$

Величина обратная K_n называется константой стойкости K_c :

$$K_c = 1 / K_n.$$

Чем больше константа стойкости, тем устойчивее комплекс.

Биологическое значение комплексных соединений

В организме человека, в лекарственных веществах многие d-элементы образуют комплексные соединения:

Таблица 16

Металл	Биологическая система
Fe	гемоглобин; цитохромы, каталаза, пероксидаза
Zn	карбоангидраза
Cu	цитохромоксидаза
Mn	пируваткарбоксилаза
Mg	хлорофилл
Hg	$K_2[HgI_4]$ – раствор Люголя
Co	Витамин B ₁₂ (цианокобаламин)

Благодаря обмену веществ в организме человека поддерживается процесс комплексообразования, т.е. *металло-лигандный гомеостаз*, нарушение которого может привести к различным заболеваниям, например, железодефицитная анемия.

Многие комплексные соединения используются как лекарственные вещества (см. табл. 16). Соединения железа используются для лечения железодефицитных анемий, препараты цинка – в дерматологии, платины – как противоопухолевые препараты, хелатные комплексы (комплексоны) используются как антиоксиданты и для связывания тяжелых металлов при отравлении (свинец, ртуть, кадмий и др.).

РАСТВОРЫ

Растворы играют важную роль в живых организмах и неживой природе.

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Одним из компонентов раствора является растворитель, количество которого в растворе больше, чем растворенного вещества. Самым распространенным растворителем и универсальным является вода, поэтому мы будем рассматривать только водные растворы.

Вода играет большую роль в живых организмах. В организме человека содержится в среднем до 70% воды.

Роль воды в организме человека:

- 1) растворитель неорганических (ионы, молекулы), органических соединений (низкомолекулярные вещества – карбоновые кислоты и их соли, аминокислоты, моносахариды и др.; белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты), она является средой для коллоидных частиц и грубодисперсных частиц;
- 2) как высокополярное вещество вызывает диссоциацию электролитов;
- 3) в водной среде идут реакции гидролиза, гидратации, окислительно-восстановительные реакции;
- 4) принимает участие в процессах биосинтеза, катализа, осмоса, набухания;
- 5) переносит питательные вещества и выводит продукты обмена;
- 6) принимает участие в терморегуляции (при синтезе 1моль воды выделяется 57 ккал);
 - а) высокая удельная теплоемкость (количество тепла, которое необходимо для повышения температуры тела от 14,5° до 15,5°) предотвращает перегревание тела;
 - б) высокая удельная теплота испарения (количество тепла необходимое для испарения 1мл воды) обеспечивает постоянную температуру организма в результате испарения её с поверхности тела;
 - в) высокая теплопроводность (после металлов) обеспечивает отведение тепла из глубоких частей тела;
- 7) суточная потребность в воде 2,5-3л;

- 8) без воды человек может прожить 5-6 суток;
- 9) потеря 1-1,5л воды вызывает жажду; при потере 6-8% воды нарушается обмен веществ; замедляются окислительно-восстановительные процессы, увеличивается вязкость крови, повышается температура тела, учащается дыхание; при потере 10% воды – необратимые процессы, которые приводят к гибели живого организма.

Вода неравномерно распределяется в органах и тканях организма человека (см. табл. 17).

Содержание воды в отдельных органах живого организма
Таблица 17

Органы и ткани	Содержание воды в %
Кора больших полушарий	83,3
Соединительная ткань	80
Почки	82-83
Кожа	72
Кровь	79,3
Спинной мозг	69,7
Жировая ткань	29
Скелет	22
Зубная ткань	0,2

Важным показателем воды является жесткость воды, которая обусловлена наличием гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов кальция и магния. Жесткая вода тормозит процессы пищеварения путем уменьшения выделения желудочного сока, При употреблении жесткой воды осаждаются соли кальция в сосудах и суставах. При стерилизации медицинского инструментария откладываются соли на нем. Жесткая вода несовместима с некоторыми лекарственными веществами, например, сульфидами.

Классификация растворов:

- 1) по агрегатному состоянию: газообразные (воздух), жидкие (растворы газов, жидкостей, твердых веществ в жидкой среде), твердые (сплавы);
- 2) по концентрации растворенного вещества (разбавленные и концентрированные);
- 3) по способности веществ растворяться (ненасыщенные, насыщенные, пересыщенные);
- 4) по размеру частиц растворенного вещества (истинные – размер частиц $10^{-10} - 10^{-11}$ м, коллоидные – размер частиц $10^{-7} - 10^{-9}$ м, грубодисперсные – размер частиц $10^{-4} - 10^{-6}$ м).

Механизм процесса растворения

Процесс растворения это физико-химический процесс и объясняется взаимодействием молекул растворяемого вещества и растворителя.

Растворение происходит в две стадии:

а) на первой стадии диполи воды подходят к полярным группам кристаллической решетки вещества, т.е. идет процесс *гидратации* ионов. Энергия гидратации ионов больше, чем энергия кристаллической решетки, поэтому межмолекулярные связи вещества ослабляются, а затем разрываются, и гидратированные молекулы или ионы переходят в растворитель. Эта стадия процесс экзотермический.

б) на второй стадии происходит *диффузия* гидратированных частиц в объем растворителя.

Общее правило способности веществ к растворению можно сформулировать так: *подобное растворяется в подобном*. Т.е. полярные вещества растворяются в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных.

Образование растворов это самопроизвольный процесс, который идет с увеличением неупорядоченного движения молекул вещества, т.е. с увеличением энтропии – $\Delta S > 0$ и уменьшением энергии Гиббса $\Delta G < 0$.

Растворимость газов, жидкостей и твердых веществ

А. Растворимость газов происходит в результате действия вандерваальсовых сил (например, азота, кислорода в воде) или химического взаимодействия (например, HCl, CO₂, NH₃ в воде). Растворимость газов зависит от природы газа и растворителя, давления, температуры, наличия электролитов.

Влияние *природы* газа и растворителя подчиняется общему правилу: полярные газы растворяются в полярных растворителях (HCl, NH₃ в воде, которые еще и взаимодействуют с ней); неполярные газы в неполярных растворителях (N₂ в гексане, O₂ в ацетоне).

Закон Генри-Дальтона описывает зависимость растворимости газов от *давления*:

при постоянной температуре растворимость газа прямо пропорциональна парциальному давлению данного газа:

$$N = kP,$$

где N – молярная доля газа,

P – парциальное давление газа,

k – коэффициент Генри.

Парциальное давление это часть общего давления, которая приходится на долю каждого газа в смеси.

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех газов смеси.

При растворении газов энтропия уменьшается: $\Delta S < 0$.

Зависимость растворимости газов от давления имеет большое биологическое значение, например, для газообмена в легких. Парциальное давление O_2 во вдыхаемом воздухе больше, чем в крови, поэтому кислород растворяется в капиллярах легких. А парциальное давление CO_2 в крови больше, чем в воздухе, поэтому он удаляется из крови.

Насыщение организма кислородом используется для лечения некоторых заболеваний, например, анемий, газовой гангрены, кессонной болезни, помещая больного в барокамеру.

С уменьшением давления растворимость газов уменьшается. Это можно наблюдать при открытии бутылки с газированной водой, в которой газ растворен под давлением.

При повышении температуры растворимость газов уменьшается. Так как процесс растворения экзотермический, то согласно принципу Ле-Шателье повышение температуры приводит к уменьшению растворимости газов. Для освобождения дистиллированной воды от CO_2 используют кипячение.

При наличии в растворе электролитов растворимость газов уменьшается, так как часть воды идет на гидратацию ионов электролита, уменьшая общее количество молекул воды. Русский ученый И.М. Сеченов установил зависимость между растворимостью газов и концентрацией электролита:

$$C = C_0 \cdot e^{-kc},$$

где C – растворимость газа в растворе электролита,
 C_0 – растворимость газа в чистом растворителе,
 c – концентрация электролита,
 k – постоянная, зависящая от природы газа, электролита, температуры.

Согласно этому закону в крови растворяется меньше кислорода и других газов, чем в воде, так как кровь содержит много электролитов.

Б. Растворимость жидкости в другой жидкости зависит от их природы.

Таблица 18

Растворимость	Жидкости
Практически нерастворимые	жир – вода; бензин – вода
Ограниченно растворимые	бензол – вода; анилин – вода
Неограниченная растворимость	этанол – вода; толуол – бензол

Если к двум ограниченно растворимым жидкостям, например, четыреххлористый углерод CCl_4 и вода добавить I_2 , который растворяется в обеих жидкостях, и встряхнуть, то I_2 распределится между ними по закону распределения Нернста:

$$K_{расп.} = \frac{C(CCl_4)}{C(H_2O)}$$

На этом основано извлечение, т.е. *экстракция* веществ из смеси. Например, экстракция белков из сыворотки крови, лекарственных веществ из растений.

Закон распределения Нернста объясняет проникновение веществ через клеточную мембрану. Так, водонерастворимые соединения – жиры, холестерин – проникают в клетку через липидный слой мембраны, в котором они растворяются. Их накопление в липидном слое подчиняется закону распределения.

В. Растворимость твердых веществ зависит от природы вещества и растворителя, температуры.

Полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества (соли, кислоты в воде), неполярные растворители растворяют неполярные вещества (нафталин в спирте).

Растворимость большинства твердых веществ с увеличением температуры увеличивается. Но растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с повышением температуры уменьшается, так как это процесс экзотермический.

Способы выражения концентрации растворов

Важной характеристикой раствора есть его количественный состав. Рассмотрим наиболее важные и распространенные способы выражения концентрации растворов.

1. **Массовая доля ω** - это отношение массы растворенного вещества m_x (г) к массе раствора $m_{p-ра}$ (г):

$$\omega = \frac{m_x}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

Единицы измерения массовой доли – проценты или в частях.

Масса раствора связана с объемом и плотностью:

$$m_{p-ра} = V \cdot \rho,$$

где $m_{p-ра}$ – масса раствора в г;

V - объем раствора в мл;

ρ - плотность раствора в г/мл.

Массу раствора можно найти как сумму массы воды и массы растворенного вещества: $m_{p-ра} = m_{\text{воды}} + m_x$.

2. **Молярная концентрация C_x** – это количество растворенного вещества ν в единице объема раствора:

$$C_x = \frac{\nu}{V}; \quad \text{выражаем } \nu = \frac{m_x}{M_x}, \text{ тогда}$$

$$C_x = \frac{m_x}{M_x \cdot V}$$

где, m_x - масса вещества в г,

V - объем раствора в л.

Единицы измерения – моль/л или ммоль/л.

Из формулы молярной концентрации можно найти массу растворенного вещества или навеску: $m_X = C_X \cdot M_X \cdot V$.

3. Но вещества реагируют не в молярном соотношении, а в эквивалентном.

Эквивалент – это частица вещества X, которая эквивалентна одному протону или одному электрону. Для нахождения эквивалента необходимо знать *фактор эквивалентности* $f_{\text{ЭКВ.}}$ – это число, которое показывает, какая частица вещества X эквивалентна одному протону или одному электрону. Фактор эквивалентности находят по формуле:

$$f_{\text{ЭКВ.}} = \frac{1}{z},$$

где z находят для каждого класса соединений:

а) z для кислот – это число протонов, которое замещается на металл:

$$\text{например, } f_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = \frac{1}{1}; \quad f_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{ или } \frac{1}{1}, \text{ если}$$

замещается

только один протон.

б) z для оснований – это число оксигрупп:

$$\text{например, } f_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{1}; \quad f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{1}{2};$$

в) z для солей – это суммарная валентность металла (произведение валентности металла на его количество):

$$\text{например, } f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}; \quad f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6};$$

г) z для окислительно – восстановительных реакций – это число электронов, которое отдает восстановитель или принимает окислитель:

$$\text{например, для реакции } \text{Fe}^{+2} - 1e \rightarrow \text{Fe}^{+3} \quad f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Fe}^{+2}) = \frac{1}{1};$$

$$\text{для реакции } \text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2} \quad f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Mn}^{+7}) = \frac{1}{5}.$$

Используя фактор эквивалентности можно вычислить молярную массу эквивалента: $M_{f_{\text{ЭКВ.}}X} = f_{\text{ЭКВ.}} \cdot M_X$.

Зная молярную массу эквивалента, можно вычислить **молярную концентрацию эквивалента** $C_{f_{\text{ЭКВ.}}X}$ (раньше называлась нормальная концентрация C_N) – это количество вещества эквивалента в единице объема раствора:

$$C_N = \frac{m_X}{M_X \cdot f_{\text{ЭКВ.}X} \cdot V}.$$

где m_X - масса вещества в г,

V - объем раствора в л.

Единицы измерения моль/л или ммоль/л.

Из формулы молярной концентрации эквивалента можно найти массу растворенного вещества или навеску: $m_X = C_X \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ.}} \cdot V$.

4) **Моляльная концентрация** b_x – количество вещества ν_x в 1 кг растворителя:

$$b_x = \frac{\nu_x}{m_{\text{растворителя}}} = \frac{m_x}{M_x \cdot m_{\text{растворителя}}}. \text{ Единицы измерения моль/кг растворителя.}$$

Моляльная концентрация используется для точных измерений, например, для нахождения констант.

5) **Титр раствора** t – это масса растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$t = \frac{m_x}{V}. \text{ Единицы измерения г/мл.}$$

Титр раствора широко используется в аналитической химии.

6) Для вычисления концентрации растворов по данным титрования используют **закон эквивалентов – произведение молярной концентрации раствора на объем раствора есть величина постоянная:**

$$C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2.$$

7) Для перехода от одного способа выражения концентрации к другому используют формулы, которые связывают различные способы выражения концентрации:

$$C_x = \frac{\varpi \cdot \rho \cdot 10}{M_x};$$

$$C_H = \frac{\varpi \cdot \rho \cdot 10}{M_x \cdot f_{\text{ЭКВ}}}.$$

Для выражения концентрации лекарственных веществ в медицине в настоящее время используют молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента.

ОСНОВЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

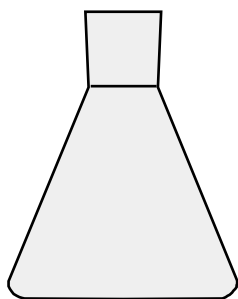
Титриметрический или объемный анализ это часть количественного анализа веществ.

Титрование – это приливание одного раствора к другому.

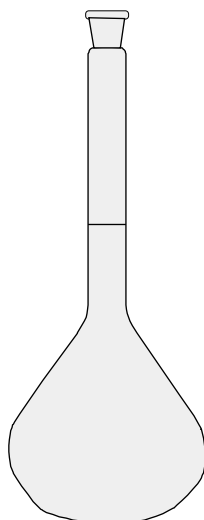
Измерительная посуда и ее применение

В титриметрическом анализе используется различная измерительная химическая посуда.

- 1) *Колбы конические* – используются для титрования.
- 2) *Колбы мерные* – используются для приготовления растворов точной концентрации.
- 4) *Бюретка* – для титрования.
- 3) *Пипетки* – для переноса определенного объема жидкости.
- 4) *Воронки* – для фильтрования осадков.
- 5) *Стакан мерный* – для измерения приблизительного объема жидкости.



Колба коническая



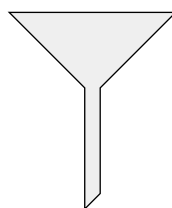
Мерная колба



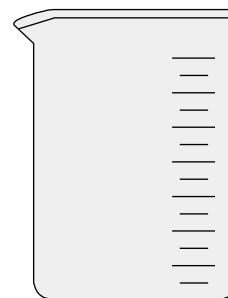
Бюретка



Пипетка



Воронка



Стакан мерный

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема титрованного раствора, затраченного на взаимодействие с определенным объемом исследуемого вещества.

Титрованным называется раствор с точно известной концентрацией.

Методы приготовления титрованного раствора:

- 1) из фиксанала: ампула с точно взвешенной массой вещества, которую растворяют в определенном объеме растворителя;
- 2) по точной навеске (точно взвешенной массе), которую растворяют в определенном объеме растворителя;
- 3) по приблизительной навеске, с последующей установкой точной концентрации (титра) по исходному веществу.

Не из каждого вещества можно приготовить титрованный раствор по точной навеске. Например, NaOH поглощает из воздуха влагу и карбон(IV) оксид (углекислый газ); H_2SO_4 сильно гигроскопична (поглощает воду). Поэтому берут приблизительную навеску, растворяют в воде, и затем устанавливают титр по *исходному веществу*.

Исходными называют вещества, из которых готовят титрованный раствор по точной навеске.

Такие вещества должны отвечать определенным требованиям:

- а) должны быть химически чистыми, т.е. не содержать примесей;
- б) состав должен соответствовать формуле. Например, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$;
- в) не должно изменяться при хранении;
- г) должно хорошо растворяться в воде.

Конец реакции между титрованным и исследуемым растворами устанавливают по изменению окраски *индикатора*.

Индикаторы – это слабые органические кислоты или основания, которые изменяют свою окраску в зависимости от рН раствора.

Интервал значений рН, в котором индикатор изменяет свою окраску, называется *интервалом перехода окраски индикатора*.

В объемном анализе чаще используют такие индикаторы:

Индикатор	Окраска в кислой среде	Интервал перехода окраски, рН	Окраска в щелочной среде
Метилоранж	розовый	3,1 – 4,4	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	8,2 – 10,5	малиновый

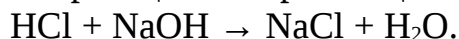
Индикаторы изменяют свою окраску так как молекулы и ионы индикатора имеют разную окраску, а наличие молекул или ионов зависит от реакции среды раствора.

В зависимости от типа химической реакции титриметрический анализ делится на разные методы: нейтрализации, осаждения, комплексонометрии, оксидиметрии.

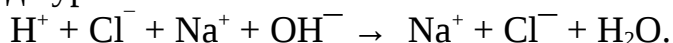
Мы рассмотрим метод нейтрализации или метод кислотно-основного титрования.

Метод нейтрализации – это метод объемного анализа, в котором используются титрованные растворы кислот и щелочей.

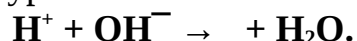
В основе метода лежит реакция нейтрализации. Например:



В ионном виде уравнение записывается так:



Сокращенное ионное уравнение:



Это основное уравнение метода нейтрализации.

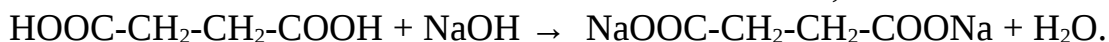
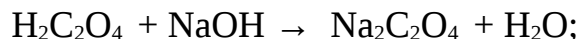
В зависимости от титрованного раствора метод нейтрализации делится на метод *алкалометрии* и *ацидиметрии*.

Алкалометрия.

Алкалометрия – это метод определения кислот и солей, дающих при гидролизе кислую реакцию, с помощью титрованного раствора щелочи.

Титрованные рабочие растворы метода – это растворы NaOH или KOH. Так как их состав непостоянный (поглощают из воздуха воду и углекислый газ), то сначала готовят раствор по приблизительной навеске, а потом устанавливают титр по *исходным веществам*.

Исходными веществами в алкалометрии являются щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HOOC–COOH) или янтарная кислота HOOC–CH₂–CH₂–COOH, которые взаимодействуют с рабочим раствором щелочи так:

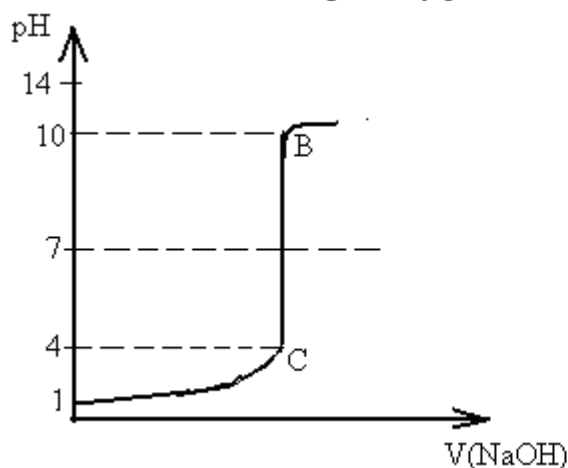
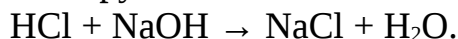


Ход титрования характеризуется кривой титрования.

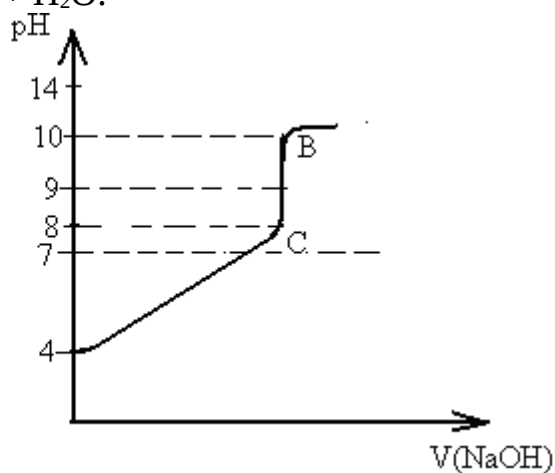
Кривая титрования показывает изменение рН титруемого раствора в зависимости от объема титрованного.

В алкаиметрии есть два случая титрования.

А) Сильная кислота титруется сильным основанием (щелочью):



А



Б

Рассмотрим кривую А:

начальный рН сильной кислоты может быть равен 1. При добавлении к этому раствору титрованного раствора щелочи рН постепенно увеличивается – отрезок 1 – С. В точке С кислоты остается очень мало, и при добавлении одной капли титрованного раствора щелочи происходит резкое изменение рН – отрезок С – В. При этом изменяется окраска индикатора и титрование заканчивают.

Такое резкое изменение рН при добавлении одной лишней капли титрованного раствора, называется скачком титрования.

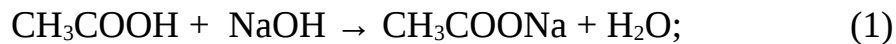
При титровании сильной кислоты щелочью скачок титрования лежит в пределах рН = 4-10.

Посредине скачка титрования лежит точка с величиной рН = 7. Это **точка эквивалентности, т.е. величина рН, при котором вещества прореагировали в эквивалентных количествах.**

Конец титрования определяют по изменению окраски индикатора.

Принцип подбора индикатора следующий: **интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования.** Для данного случая берут индикатор фенофталеин, так как его интервал перехода окраски рН=8,2-10,5 находится в пределах скачка титрования. Т.е. в исследуемом растворе кислоты фенофталеин бесцветный, а в конце титрования появляется малиновое окрашивание.

Б) Слабая кислота титруется сильным основанием. Например:



Рассмотрим кривую В:

начальный рН слабой кислоты может быть равен 4. При добавлении к этому раствору титрованного раствора щелочи рН постепенно увеличивается – отрезок 4 – С. В точке С кислоты остается очень мало, и при добавлении одной капли титрованного раствора щелочи происходит резкое изменение рН – отрезок С– В. При этом изменяется окраска индикатора и титрование заканчивают.

При титровании слабой кислоты щелочью скачок титрования лежит в пределах рН = 8-10 а точка эквивалентности рН = 9.

Индикатор берут также фенолфталеин.

То есть при титровании щелочью предпочтительнее использовать индикатор фенолфталеин.

Почему при титровании слабой кислоты щелочью скачок титрования и эквивалентная точка находятся в щелочной среде? Это объясняется тем, что при взаимодействии слабой кислоты и щелочи образуется соль (ур.1), которая гидролизуется и дает щелочную среду (ур.2).

Применение алкалометрии в медицине

В настоящее время существует много методов определения концентрации веществ, но алкалометрия используется для предварительного анализа или в тех случаях, когда нет возможности применить другие методы. Так, с помощью алкалометрии можно определять:

кислоты : HCl – 8,2-8,3%-ный раствор применяется как фармакопейный препарат при пониженной кислотности;

H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 , CH_3COOH , лимонная и др. – используются в фармации для анализа;

из биологических жидкостей можно определить кислотность желудочного сока, мочи.

Ацидиметрия.

Ацидиметрия – это метод определения оснований и солей, дающих при гидролизе щелочную реакцию, с помощью титрованного раствора кислоты.

Титрованные рабочие растворы метода – это растворы HCl или H_2SO_4 . Так как их состав непостоянный (HCl испаряется, т.е. «дымит», а H_2SO_4 поглощают из воздуха воду), то сначала готовят раствор по приблизительной навеске, а потом устанавливают титр по *исходным веществам*.

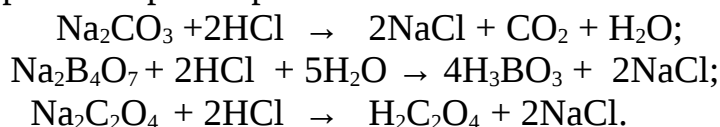
Исходными веществами в ацидиметрии являются:

сода Na_2CO_3 ;

бура (тетраборат натрия) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

натрий оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

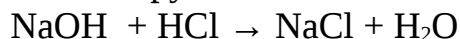
Они реагируют с рабочим раствором кислоты так:



Эти соли можно использовать как исходные вещества, так как они при гидролизе дают щелочную реакцию, и могут титроваться кислотой.

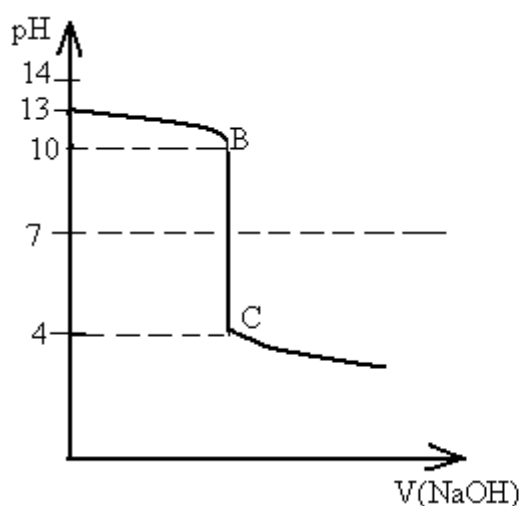
Ход титрования характеризуется кривой титрования.

А) Сильное основание титруется сильной кислотой:

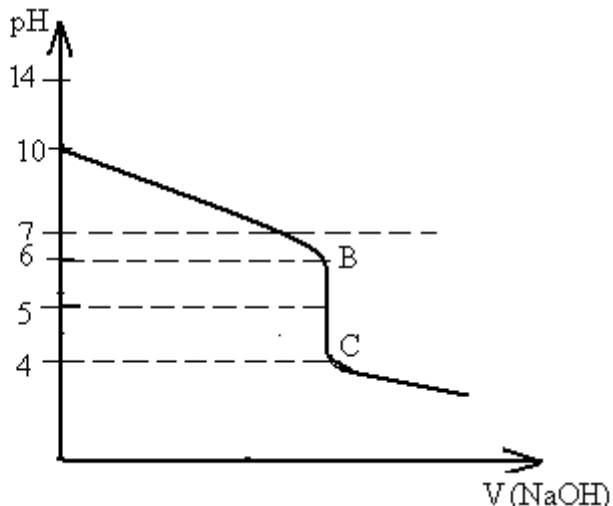


Рассмотрим кривую А:

начальный рН сильного основания может быть равен 13. При добавлении к этому раствору титрованного раствора кислоты рН постепенно уменьшается – отрезок 13 – В. В точке В основания остается очень мало, и при добавлении одной капли титрованного раствора кислоты происходит резкое изменение рН – отрезок В – С. При этом изменяется окраска индикатора и титрование заканчивают.



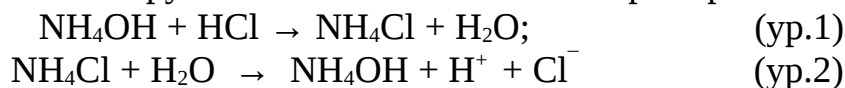
А



Б

Таким образом, скачок титрования рН = 10-4, точка эквивалентности рН = 7. Индикатор выбираем метилоранж, так как его интервал перехода рН = 3,1-4,4 совпадает со скачком титрования. То есть, в исследуемом растворе основания метилоранж желтый, а в конце титрования меняет окраску на розовую.

В) Слабое основание титруется сильной кислотой. Например:



Рассмотрим кривую Б:

начальный рН слабого основания может быть равен 10. При добавлении к этому раствору титрованного раствора кислоты рН постепенно уменьшается – отрезок 10 - В. В точке В основания остается очень мало, и при добавлении одной капли титрованного раствора кислоты происходит резкое изменение рН – отрезок ВС. При этом изменяется окраска индикатора и титрование заканчивают.

При титровании слабого основания сильной кислотой скачок титрования лежит в пределах рН = 6-4 а точка эквивалентности рН = 5.

Индикатор берут также метилоранж.

То есть при титровании сильной кислотой предпочтительнее использовать индикатор метилоранж.

Почему при титровании слабого основания сильной кислотой скачок титрования и эквивалентная точка находятся в кислой среде? Это объясняется тем, что при взаимодействии слабого основания и сильной кислоты образуется соль (ур.1), которая гидролизуеться и дает кислую среду (ур.2).

Применение ацидиметрии в медицине

В настоящее время существует много методов определения концентрации веществ, но ацидиметрия используется для предварительного анализа или в тех случаях, когда нет возможности применить другие методы. Так, с помощью ацидиметрии можно определять:

- NaOH, KOH – используются в фармации для анализа;
- NH₄OH – определяют в питьевой воде, так как его избыток отрицательно влияет на ЦНС;
- NaHCO₃ – антацидное средство, необходимо знать его чистоту;
- определяют временную жесткость воды;
 - определяют pH кишечного сока.