

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

# **ВВЕДЕНИЕ В ОБЩУЮ И НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ**

## **Вопросы и задания**

1 курс, химическое отделение

Новосибирск  
2014

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов 1-го курса химического отделения Факультета естественных наук. В нем содержатся задания для подготовки и проведения занятий по неорганической химии в 1 м семестре. Помимо заданий, в пособии приведены краткие теоретические сведения и методические указания к решению основных типов задач (расчет концентраций и способы приготовления растворов, нахождение стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, задания по основам классификации и номенклатуры неорганических и комплексных соединений, рассмотрение видов изомерии и термодинамической устойчивости комплексных соединений). Пособие состоит из глав: 1) Способы выражения концентраций растворов; 2) Окислительно-восстановительные реакции; 3) Задания к коллоквиуму по классификации и номенклатуре неорганических соединений; 4) Комплексные (координационные) соединения.

Составитель  
Задесенец А.В.

Учебно-методическое пособие  
разработано в рамках Программы развития НИУ-НГУ

© Новосибирский государственный  
университет, 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. Расчет концентрации</b> .....	4
1.1. <i>Концентрация раствора</i> .....	4
1.2. <i>Приготовление растворов</i> .....	5
1.3. <i>Задания</i> .....	9
1.4. <i>Ответы</i> .....	11
<b>2. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)</b> .....	12
2.1. <i>Степень окисления</i> .....	12
2.2. <i>Окислительно-восстановительная реакция</i> .....	13
2.3. <i>Классификация ОВР</i> .....	14
2.4. <i>Метод электронного баланса</i> .....	16
2.5. <i>Метод полуреакций</i> .....	24
2.6. <i>Метод элементного баланса</i> .....	26
2.7. <i>Составление уравнений ОВР</i> .....	28
2.8. <i>Влияние условий на направление ОВР</i> .....	30
2.9. <i>Задания</i> .....	37
<b>3. Номенклатура неорганических соединений</b> .....	39
3.1. <i>Задания и вопросы</i> .....	41
<b>4. Комплексные соединения</b> .....	43
4.1. <i>Основные термины и понятия</i> .....	43
4.2. <i>Изомерия координационных соединений</i> .....	45
4.3. <i>Образование и диссоциация комплексных соединений</i> .....	49
4.4. <i>Задания и вопросы</i> .....	52

# 1. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ.

## 1.1. Концентрация раствора

*Концентрация* – отношение количества растворенного вещества к количеству раствора (реже растворителя), – может выражаться различными способами. В данном пособии будут рассмотрены три вида концентраций:

**молярная** где  $v_1$  – количество растворенного вещества (в молях),  $V$  – объем раствора (в литрах), выражается в  $\text{моль/л}$  или  $M$ ;

$$C_M = \frac{v_1}{V} \quad (1.1)$$

**процентная** где  $m_1$  – масса растворенного компонента (в граммах),  $m_0$  – масса всего раствора (в граммах); выражается в %;

$$C_{\%} = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\% \quad (1.2)$$

**моляльная** где  $m_2$  – масса растворителя (в килограммах),  $v_1$  – количество растворенного вещества (в молях); выражается в  $\text{моль/1000 г растворителя}$ .

$$\mu = \frac{v_1}{m_2} \quad (1.3)$$

Между собой эти величины соотносятся следующим образом:

$$C_M = \frac{10C_{\%}\rho}{M_1 \cdot 1\%} = \frac{1000\mu\rho}{1000 + \mu M_1} \quad (1.4)$$

где  $\rho$  – плотность раствора (в  $\text{г/мл}$  или  $\text{кг/л}$ ),  $M_1$  – молярная масса растворенного компонента.

Рассмотрим связь между этими величинами подробнее:

$$C_{\%} = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\% = \frac{v_1 \cdot M_1}{m_0} \cdot 100\% = \frac{v_1 \cdot M_1}{V_0 \cdot \rho (\text{г/л})} \cdot 100\% = \frac{v_1 \cdot M_1 \cdot 100\%}{V_0 \cdot 1000 \cdot \rho (\text{кг/л})} = C_M \cdot \frac{M_1 \cdot 100\%}{1000 \cdot \rho} = C_M \cdot \frac{M_1 \cdot 1\%}{10 \cdot \rho} \Rightarrow C_M = \frac{10C_{\%}\rho}{M_1 \cdot 1\%}$$

$$\mu (\text{моль/кг растворителя}) = \frac{v_1}{m_2} = \frac{C_M \cdot V}{m_2} = \frac{C_M \cdot V}{m_0 - m_1} = \frac{C_M \cdot V}{\rho V - m_1} = \frac{C_M \cdot V}{\rho V - \frac{m_1(\rho)}{1000}} = \frac{1000C_M \cdot V}{1000\rho V - v_1 \cdot M_1} = \frac{1000C_M \cdot V}{1000\rho V - C_M \cdot V \cdot M_1} = \frac{1000C_M \cdot V}{1000\rho - C_M \cdot M_1} \Rightarrow C_M = \frac{1000\mu\rho}{1000 + \mu M_1}$$

Как можно видеть, для перевода молярной концентрации в процентную или моляльность необходимо также знать и плотность раствора. Её можно вычислить из дополнительных данных в задаче или найти в справочных таблицах. В них же можно увидеть, что в разбавленных водных растворах (обычно  $\leq 1 M$  или  $\leq 10\%$ ) плотность незначительно отличается от

плотности чистой воды, и поэтому при *оценке* концентрации этим отличием можно пренебречь, приняв  $\rho = 1$ . Особое внимание при переводе величин следует уделить *размерности* всех параметров, при несогласованности которых нужно вводить соответствующие коэффициенты.

**Пример 1.1.** Масса 500 мл раствора соляной кислоты с концентрацией катионов  $[\text{H}^+] = 1.5 \text{ М}$  составляет 512 г. Найти её концентрацию и выразить различными способами.

*Решение.* Поскольку  $\text{HCl}$  – сильная кислота,  $C_M(\text{HCl}) = [\text{H}^+] = 1.5 \text{ М}$ . Другую пару концентраций найти можно двумя путями: напрямую или переводом из одной из известных концентраций через плотность.

*1 Способ:* Для нахождения  $C\%$  недостает значения  $m_1 = \nu \cdot M_{\text{HCl}}$ ,  $\nu = C_M \cdot V_{[\text{H}^+]}$ . Следует заметить, что в условии задачи объем приведен в мл, поэтому  $\nu = C_M \cdot V/1000 = 0.75$  моль; тогда  $m_1 = 0.75 \cdot 36.5 = 27.4 \text{ г}$ .

$C\% = 27.4/512 \cdot 100\% = 5.4\%$ . Для моляльности находим  $m_2 = m_0 - m_1 = 0.485 \text{ кг}$ .  $\mu = 1.55 \text{ моль}/1000 \text{ г воды}$ .

*2 Способ:* Находим плотность:  $\rho = 512/500 = 1.024 \text{ г}/\text{мл}$ . Из уравнения (1.4) находим  $C\% = \frac{C_M M_1 \cdot 1\%}{10\rho} = 5.35\%$ ;  $\mu = \frac{1000C_M}{1000\rho - C_M M_1} = 1.55 \text{ моль}/1000 \text{ г воды}$ .

**Пример 1.2.** Оценить молярную концентрацию 5% раствора гидроксида натрия.

*Решение.* Для оценки концентрации разбавленного раствора принимаем  $\rho \approx 1 \text{ г}/\text{мл}$ .  $C_M = \frac{10C\%\rho}{M_1 \cdot 1\%} = \frac{10 \cdot 5 \cdot 1}{40 \cdot 1} = 1.25 \text{ М}$ .

**1.2. Приготовление растворов.** Приготовить раствор данной концентрации возможно тремя путями: растворить навеску вещества в известном объеме воды, разбавить (или упарить) раствор известной концентрации или смешать два раствора известной концентрации.

**1.2.1.** Приготовление раствора путем *растворения навесок* твердых веществ сводится к вычислению двух параметров: массы растворяемого вещества и объема/массы растворителя.

Если растворяемое вещество представляет собою *кристаллогидрат*, то при его растворении гидратная вода переходит в раствор. Поэтому масса кристаллизационной воды должна быть включена *в общую массу растворителя*, а не в массу соли.

Масса же соли, наоборот, при расчете процентной концентрации по уравнению (1.2) должна состоять только из массы безводной соли.

При решении обратной задачи – вычислении массы навески кристаллогидрата – масса гидратной воды снова должна быть отдельно рассчитана и добавлена к массе безводной соли.

$$m_{\text{раствора}} = \underbrace{m_{\text{безводной соли}} + m_{\text{гидратной воды}}}_{m_{\text{кристаллогидрата}}} + \overbrace{m_{\text{добавленной воды}}}^{m_{\text{всей воды}}} \quad (1.5)$$

**Пример 1.3.** 20 г кристаллического сульфата хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  растворили в некотором количестве воды, плотность раствора составила  $1.318 \text{ г/мл}$ , концентрация ионов хрома(III) –  $1.68 \text{ моль/л}$ . Определить процентную концентрацию вещества и количество взятой воды.

*Решение.* Большинство солей являются сильными электролитами, т.е. при растворении полностью распадаются на ионы, в нашем случае –  $2 \text{ Cr}^{3+}$  и  $3 \text{ SO}_4^-$ . Исходя из этой стехиометрии, концентрация соли в два раза меньше концентрации  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $C_M = 1.68/2 = 0.84 \text{ моль/л}$ . Зная плотность, находим по уравнению (1.4)  $C\% = 0.84 \cdot 392.2 / (10 \cdot 1.318) = 25\%$  (для безводной соли). Содержание безводной соли в кристаллогидрате  $\omega = M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) / M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 0.547$ , отсюда  $m(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \omega \cdot m(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 0.547 \cdot 20 = 10.9 \text{ г}$ , которые составляют 25% массы раствора. Тогда  $m(\text{раствора}) = 10.9 / 0.25 = 43.6 \text{ г}$ , а воды было взято  $m(\text{H}_2\text{O}) = 43.6 - 20 = 23.6 \text{ г}$ .

**Пример 1.4.** Какое количество глауберовой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и воды требуется взять для приготовления 1 л её 20% раствора ( $\rho = 1.189 \text{ г/мл}$ )? Рассчитать молярную концентрацию этого раствора.

*Решение.* Масса всего раствора  $m = \rho V = 1189 \text{ г}$ . 20% – это содержание безводной соли, следовательно,  $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1189 \cdot 0.20 = 237.8 \text{ г}$ .  $v(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m/M = 237.8/142 = 1.675 \text{ моль}$ .  $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1.675 \cdot 322.2 = 539.7 \text{ г}$ . Тогда масса воды, которую требуется взять  $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 649.3 \text{ г}$ . Молярная концентрация  $C_M = 1.675/1 = 1.675 \text{ моль/л}$ .

**1.2.2.** Другим способом приготовления раствора нужной концентрации является *разбавление* более концентрированного раствора растворителем или более разбавленным раствором. В общем случае конечная концентрация является средним арифметическим взвешенным от начальных концентраций:

$$C_M = \frac{C_{M1}V_1 + C_{M2}V_2}{V_1 + V_2} \quad (1.6) \quad C_{\%} = \frac{C_{\%1}m_1^0 + C_{\%2}m_2^0}{m_1^0 + m_2^0} \quad (1.7)$$

Случай с разбавлением чистым растворителем можно рассматривать как частный, где второй член в числителе равен нулю ( $C_2 = 0$ ).

**Пример 1.5.** Смешали 2 М и 0.5 М растворы хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  в объемном соотношении 1:2. Какова молярная и процентная концентрации получившегося раствора?

*Решение.* Молярную концентрацию конечного раствора можно вычислить, подставляя в (1.6) вместо объемов коэффициенты из данного в задаче соотношения (1:2):  $C_M = (2 \cdot 1 + 0.5 \cdot 2) / (1+2) = 1$  М. Раствор явно разбавленный, поэтому  $C_{\%}$  можно найти, приняв плотность за 1:  $C_{\%} \approx 1 \cdot 100.5 / 10 = 10.1\%$ .

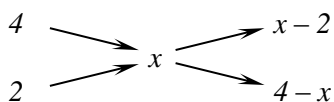
**1.2.3.** При расчете соотношений объемов/масс смешиваемых растворов также удобно применять *правило креста*. Подчеркнем, что здесь смешиваются растворы *одного и того же* компонента. В остальных случаях использовать его нерационально. Для расчета молярных концентраций оно также не подходит.

В задаче смешиваются растворы с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  ( $C_1 > C_2$ ) с образованием раствора с концентрацией  $C_3$ . Правило креста выглядит следующим образом:

$$\begin{array}{l} C_1 \searrow \\ \nearrow C_2 \end{array} \rightarrow C_3 \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} C_3 - C_2 \\ C_1 - C_3 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{при этом} \\ \text{или} \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{для } C_M) \\ \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{для } C_{\%}) \end{array}$$

**Пример 1.6.** Найти концентрацию раствора, который получится при смешивании 1 л 4 М раствора соли и 3 л 2 М.

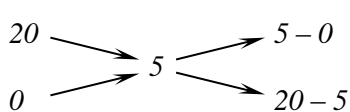
*Решение.* Примем конечную концентрацию за  $x$ , тогда крест примет вид:



Запишем равенство  $\frac{x-2}{4-x} = \frac{1}{3}$  и решим.  
 $x = 2.5$  М.

**Пример 1.7.** Найти, какие массы 20% раствора аммиака и воды нужно смешать, чтобы получить 500 г 5% раствора.

*Решение.* Для воды следует принять  $C_2 = 0\%$ .



$$\frac{5-0}{20-5} = \frac{5}{15} = \frac{1}{3} = \frac{m_1}{m_2}, \begin{cases} m_2 = 3m_1 \\ m_1 + m_2 = 500 \end{cases}$$

$$4m_1 = 500; m_1 = 125 \text{ г}; m_2 = 375 \text{ г}.$$



### Задания:

- 1.1. Выразите  $C\%$  и  $\mu$  через  $C_M$ , считая, что Вам известны плотность раствора и молярная масса растворенного компонента.
- 1.2. Концентрация раствора серной кислоты составляет 25%. Найти  $C_M$  и  $\mu$ , пользуясь справочными величинами.
- 1.3. Навески KOH массами 120, 80, 40 и 30 г растворили в 120 г воды каждую. Найти  $C\%$  полученных растворов.
- 1.4. Растворы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  массой 160 г имеют следующие  $C\%$ : 50, 25, 20 и 10%. Вычислить массу соли в каждом растворе.
- 1.5. Навески NaOH массами 40, 10, 4 и 1 г растворили в колбах объемом 1 л. Найти  $C_M$  полученных растворов.
- 1.6. В колбах разного объема находятся растворы  $\text{HNO}_3$  следующих концентраций: 1, 2, 5, 10 М. Известно, что в каждой из колб содержится по 1 моллю кислоты. Определить объемы колб.
- 1.7. В стаканах приготовили 20% растворы галогенидов калия и измерили их плотность: KF ( $1.185 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$ ), KCl ( $1.132 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$ ), KBr ( $1.160 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$ ), KI ( $1.166 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$ ). Определить  $C_M$  этих растворов.
- 1.8. Процентная концентрация 0.1 М раствора гидроксида металла составляет  $\sim 1.7\%$ . Определить металл.
- 1.9. Молярная концентрация аммиака в жидком аммиаке при  $-40^\circ\text{C}$  в 1.2 раза меньше молярной концентрации воды в воде при  $0^\circ\text{C}$ . Определить плотность жидкого аммиака.
- 1.10. Пероксид водорода смешали с водой в мольном соотношении 1:2; плотность раствора составила  $1.192 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$ . Найти  $C\%$ ,  $C_M$  и  $\mu$ .
- 1.11. Вычислить массы навесок  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  для приготовления стандартных 0.1 М растворов в колбах на 1 л.
- 1.12. Растворимость  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$   $35.6 \frac{\text{г}}{100 \text{ г воды}}$ . Можно ли получить 20% раствор сульфата меди при этой же температуре?
- 1.13. Рассчитайте массу навесок щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и оксалата калия ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) для приготовления 250 мл раствора гидрооксалата калия ( $\text{KHC}_2\text{O}_4$ ) концентрацией 0.4 М.

- 1.14. Физраствор, применяемый в медицине, имеет состав (% масс.): NaCl – 0.80; KCl – 0.02; CaCl<sub>2</sub> – 0.02; NaHCO<sub>3</sub> – 0.01; MgCl<sub>2</sub> – 0.01; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0.005; C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>(глюкоза) – 0.1. В каких количествах требуется взять реагенты, чтобы приготовить 10 л такого раствора, учитывая, что хлориды кальция и магния находятся в виде гексагидратов, а кислый фосфат натрия – в виде дигидрата. Плотность принять за 1.
- 1.15. 24.39 г H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O с содержанием Pt 40.0% растворили в мерной колбе на 50 мл. Из колбы отобрали по 10 мл раствора и перенесли аликвоты в мерные колбы на 100, 250, 500 и 1000 мл. Определить pH полученных растворов.
- 1.16. Какие значения примут pH растворов, полученных сливанием 1M растворов HNO<sub>3</sub> и NaOH в объемном соотношении 11:9, 101:99, 1:1, 999:1001, 0:1, 1:4?
- 1.17. В Вашем распоряжении 4 раствора некоторой соли с концентрациями 0.5, 1, 3 и 5 M. Какие пары растворов можно смешать и в каком соотношении, чтобы получить 2.5 M раствор?
- 1.18. Для получения 0.1M раствора азотистой кислоты раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из задачи 1.2 смешивали с раствором Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Какую навеску Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O следует взять и в каком объеме растворить для приготовления 100 мл раствора?

**Ответы:**

**1.2.**  $C_m=294 \text{ г/л}$ ,  $C_M=3.0 \text{ М}$ ,  $\mu=3.4 \text{ моль/кг воды}$ . **1.3.** 50, 40, 25, 20%. **1.4.** 80, 40, 32, 16 г. **1.5.** 1, 0.25, 0.1, 0.025 М. **1.6.** 1, 0.5, 0.2, 0.1 л. **1.7.** 4.08, 3.03, 1.95, 1.40 М. **1.8.** Ва. **1.9.**  $0.79 \text{ г/мл}$ . **1.10.**  $C\%=48.6\%$ ,  $C_M=17.0 \text{ М}$ ,  $\mu=27.7 \text{ моль/кг воды}$ . **1.11.** 17.0, 38.1, 39.0, 24.8 г. **1.12.** Нет. **1.13.** 6.31 и 9.21 г. **1.14.** В том же порядке 80, 2, 3.9, 1, 2.1, 0.65, 10 г. **1.15.** 0.7, 1.1, 1.4, 1.7. **1.16.** 1, 2, 7, 11, 14, 13.8. **1.17.** I↔III 1:4, I↔IV 5:4, II↔III 1:3, II↔IV 3:5. **1.18.** 1.24 г, 85 мл.

## 2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.

**2.1. Степень окисления (с.о.)**– условный заряд атома в молекуле/ионе, вычисленный из предположения, что все гетероэлементные связи ионные.

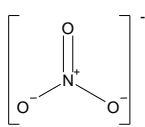
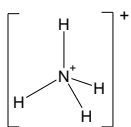
Степень окисления, как и заряд измеряется в единицах заряда электрона и по абсолютному значению равен количеству отданных или присоединенных электронов. При образовании ионной связи электроны, во-первых, всегда переходят от менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному. Во-вторых, электроны переходят целиком, поэтому *степень окисления не может быть дробным числом*. Между атомами одного элемента электроны *не переходят*.

Для правильного определения степени окисления каждого атома в частице необходимо знать не только брутто-, но и структурную формулу. Следует помнить, что понятие степени окисления применяется исключительно для каждого *отдельно взятого атома*, а не для элемента в целом. При определении степени окисления рассматривается только ближайшее окружение атома и общий заряд молекулы/иона. Нельзя путать степень окисления с ковалентностью и локальным зарядом атома.

В простейших случаях для определения с.о. IUPAC рекомендует следующие правила:

- 1) степень окисления элемента в свободном состоянии равна нулю
- 2) для одноатомного иона степень окисления равна его заряду
- 3) в большинстве соединений степень окисления водорода равна «+1», а кислорода – «-2» (исключение составляют гидриды активных металлов, где степень окисления водорода «-1», и пероксиды, где степень окисления кислорода равна «-1»)
- 4) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, в ионах она равна их заряду

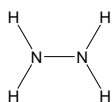
**Пример 2.1.** Определить степень окисления атомов азота в  $N_2$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $NH_2OH$ .



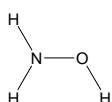
**Решение.**  $N_2$ : Структурная формула  $N \equiv N$ . Все связи гомоатомные и не могут быть ионными, поэтому с.о. каждого атома равны нулю.

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ : Во-первых, здесь следует рассматривать каждый ион отдельно. В катионе аммония атомы водорода как менее электроотрицательные отдают электроны атому азота (-4), однако с учетом общего заряда иона (+1) с.о. азота равна «-3».

В нитрат-ионе более электроотрицательные атомы кислорода должны получить по два электрона, из которых пять – валентные электроны азота, и один – избыточный электрон от общего заряда нитрат-иона. С.о. атома азота «+5».



$\text{N}_2\text{H}_4$ : Каждый из атомов азота в симметричной молекуле гидразина принимает по два электрона, таким образом, с.о. обоих атомов азота равны «-2».

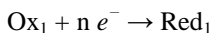


$\text{NH}_2\text{OH}$ : В молекуле гидроксилamina атом азота принимает по одному электрону от атомов водорода и отдает один электрон атому кислорода, с.о. равна «-1».

**2.2. Окислительно-восстановительная реакция (ОВР)** – реакция, протекающая с изменением степени окисления атомов элементов. Любая ОВР всегда включает 2 взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление.

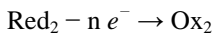
Процесс окисления-восстановления заключается в переносе электронов от одного атома к другому. При этом соединение, в составе которого атомы принимают электроны, называется **окислителем**, а сам процесс – **восстановлением**. Соединение, в составе которого атомы теряют электроны, называется **восстановителем**, а сам процесс отдачи электронов – **окислением**.

Преобразование окислителя можно описать уравнением:



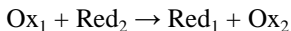
Символом  $\text{Ox}$  обозначается окисленная форма, т.е. химическая форма, в которой находился окислитель до реакции, символом  $\text{Red}$  – его восстановленная форма. Индекс «1» обозначает номер процесса, в данном случае – восстановления.

Преобразование восстановителя (процесс с индексом «2») в таком случае описывается так:



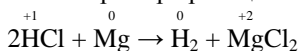
Здесь второй реагент сначала находится в восстановленной форме, а после потери электронов переходит в окисленную форму.

Таким образом, окислительно-восстановительный процесс описывается уравнением:



Часто под терминами «окислитель» и «восстановитель» подразумевают не сами реагенты, а лишь элементы, атомы которых принимают или отдают электроны. Чтобы не происходило путаницы, в данном пособии они будут называться, соответственно, *элемент-окислитель* и *элемент-восстановитель*. *Элемент-окислитель в ОВР понижает степень окисления, элемент-восстановитель – повышает.*

Рассмотрим вышеописанное на примере реакции:



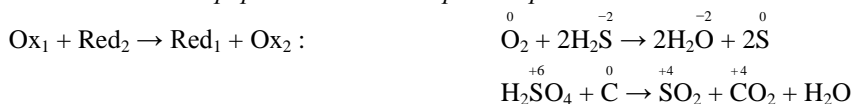
Хлороводород выступает в роли окислителя и является окисленной формой водорода ( $\text{Ox}_1$ ). Атомы водорода принимают электроны от атомов магния и переходят в восстановленную форму водорода –  $\text{H}_2$  ( $\text{Red}_1$ ). Металлический магний в данной реакции является восстановителем и содержит восстановленную форму элемента магния ( $\text{Red}_2$ ); окисляясь, он переходит в окисленную форму магния –  $\text{MgCl}_2$ , или, говоря более строго, катион  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{Ox}_2$ ).

Главным параметром, характеризующим окислительно-восстановительную способность частиц, является стандартный электродный потенциал  $E^\circ$ . Значения  $E^\circ$  можно найти во многих справочниках. Подробно он обсуждается в курсе «Физическая химия». Чем выше электродный потенциал, тем выше окислительная способность окисленной формы. И наоборот, чем ниже потенциал, тем выше восстановительная способность восстановленной формы. Если значение стандартного потенциала выше 1.23В ( $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  – окисление воды), то окисленная форма является сильным окислителем, если оно ниже 0.0В ( $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  – восстановление кислоты), то восстановленная форма является сильным восстановителем.

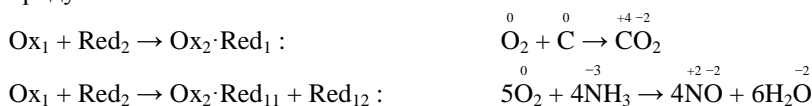
**2.3. Классификация ОВР.** Далеко не всегда в окислительно-восстановительной реакции участвуют лишь два соединения – окислитель

и восстановитель, так же, как и не всегда образуются лишь два продукта. Во-первых, это сопряжено с кислотно-основными превращениями форм элементов. Например, в ходе реакции часто в качестве сопутствующего продукта часто выделяется вода. Во-вторых, иногда (в реакциях разложения) одно и то же вещество содержит и окислительную, и восстановительную формы. По этим признакам ОВР классифицируют на межмолекулярные и внутримолекулярные.

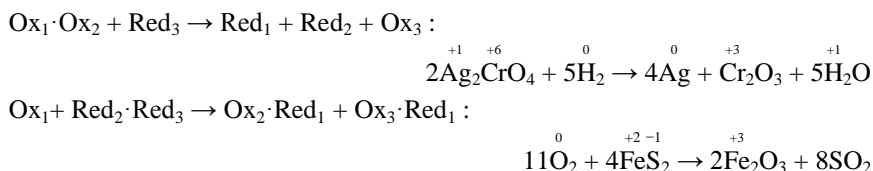
*Межмолекулярные* – реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами, или, другими словами, *окисленная и восстановленная формы находятся в разных реагентах*:



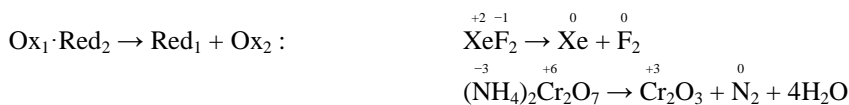
При этом конечные Ox- и Red-формы могут быть и в составе одного продукта:



Кроме того, участвовать в окислительном или восстановительном процессах могут сразу несколько элементов:



*Внутримолекулярные* – реакции, в которых реагент является одновременно и окислителем, и восстановителем, или, другими словами, окисленная и восстановленная формы входят *в состав одного реагента*. Наиболее частым примером внутримолекулярных реакций являются реакции разложения:

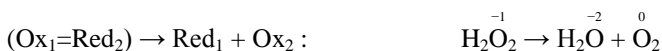


К специфическому типу реакций относятся реакции *контпропорционирования / сопропорционирования*, когда и окислителем, и

восстановителем являются соединения одного и того же элемента в разных с.о., при этом в продуктах элемент принимает одну (промежуточную) с.о.:



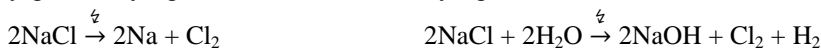
*Диспропорционирование* – превращение соединения элемента в одной (промежуточной) с.о. в соединения в более высокой и более низкой степени окисления:



Обратный процесс – конпропорционирование – также может быть внутримолекулярным, хотя такие случаи весьма редки:

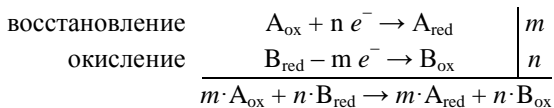


Наконец, особое место среди большого разнообразия ОВР занимают реакции *электролиза*, проходящие под действием постоянного электрического тока. Процессы окисления и восстановления физически разнесены и проходят на электродах: восстановление – на катоде, окисление – на аноде. Электролитические реакции могут быть как внутримолекулярными, так и межмолекулярными:



**2.4. Метод электронного баланса.** Уравнять окислительно-восстановительную реакцию можно многими способами. Наиболее распространенным является метод электронного баланса. В нем используется основополагающий принцип – *количество отданных электронов равно количеству принятых*. Если нам известны и реагенты, и продукты, порядок действий в методе электронного баланса следующий.

1. В уравнении расставляем степени окисления над элементами, находим те, которые их меняют. Определяем элемент-окислитель (А) и элемент-восстановитель (В).
2. Составляем электронный баланс. Уравниваем реагент-окислитель и реагент-восстановитель.



3. Уравниваем все остальные элементы, кроме Н и О.



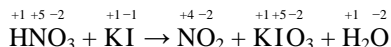
4. Уравниваем по Н.

5. Проверяем по О.

Ниже будут разобраны несколько примеров расставления коэффициентов в уравнениях ОВР.

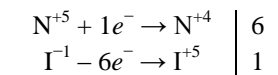
**Пример 2.2.** Расставить коэффициенты:  $\text{HNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

*Решение.* 1) Расставляем степени окисления:

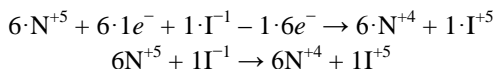


Степени окисления меняют азот, понижающий свою с.о. (элемент-окислитель), а также йод, повышающий свою с.о. (элемент-восстановитель).

2) Составляем электронный баланс:



Каждый атом азота приобретает по одному электрону, а атом иода теряет шесть. Количество принятых и переданных электронов должно быть одинаковым и равно  $n \times m = 6 \cdot 1 = 6$ . Чтобы в обоих уравнениях было одинаковое количество электронов, умножаем верхнее уравнение на 6, а нижнее на 1, и складываем их. При этом электроны в уравнении взаимно уничтожаются:



Подставляем коэффициенты в соответствующие реагенты в уравнении:



*Подстановкой единицы в коэффициенты поначалу не стоит пренебрегать*, её наличие свидетельствует о том, что реагент при ней уже стоит.

3) Калий находится в уже уравненных слагаемых, поэтому данный пункт уже выполнен.

4) Всего в реагентах 6 единиц водорода, в продуктах его содержит только вода, перед которой следует поставить 3:

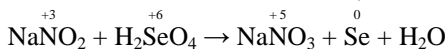


5) Проверяем баланс по кислороду. В реагентах его  $6 \cdot 3 = 18$  единиц. В продуктах его  $6 \cdot 2 + 1 \cdot 3 + 3 \cdot 1 = 18$ . Коэффициенты расставлены верно.

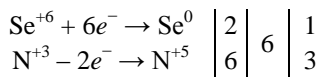
Далее рассмотрим пример, где число передаваемых электронов не равно произведению принимаемых и отдаваемых в уравнениях восстановления и окисления ( $n \times m$ ). Это происходит в случаях, когда  $n$  и  $m$  имеют общий делитель.

**Пример 2.3.** Уравнять:  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Se} + \text{H}_2\text{O}$

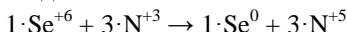
*Решение.* 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



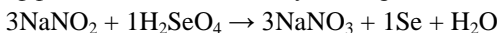
2) Электронный баланс:



Здесь окислитель и восстановитель реагируют в соотношении 2:6, что можно сократить в 2 раза до 1:3:

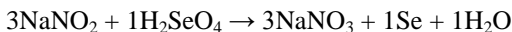


Подставляем коэффициенты в соответствующие реагенты в уравнении:



3) Количество атомов натрия слева и справа уже равно.

4) Перед водой ставим 1:

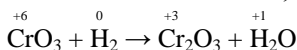


5) Баланс по O:  $3 \cdot 2 + 1 \cdot 4 = 10 = 3 \cdot 3 + 1 \cdot 1$ . Коэффициенты расставлены верно.

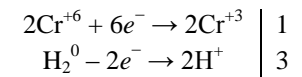
Если при элементе-окислителе или элементе-восстановителе стоит индекс, это также должно быть учтено при составлении электронного баланса.

**Пример 2.4.** Уравнять:  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

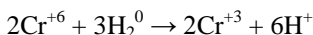
*Решение.* 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



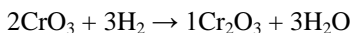
2) Электронный баланс:



Здесь при хrome в восстановленной форме ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) стоит индекс «2», поэтому в первом уравнении мы добавляем перед ним коэффициент 2, причем в обеих частях реакции. При водороде также стоит индекс «2», но в этом случае простые вещества принято записывать в молекулярном виде. В итоге соотношение окислителя и восстановителя составляет 1:3.



Подставляем полученные коэффициенты в уравнение реакции, при этом *коэффициенты* перед  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  *нужно поделить на индексы*, т.е. перед ними ставим, соответственно, 1 и 3:



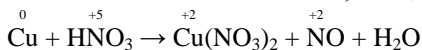
3,4) Все коэффициенты расставлены, остается проверить по O.

5) Баланс по O:  $2 \cdot 3 = 6 = 1 \cdot 3 + 3 \cdot 1$ . Коэффициенты расставлены верно.

Очень часто в ОВР окислители (реже восстановители) выступают в роли не только акцептора электронов, но и источника противоионов или лигандов. Наиболее характерный пример – растворение металлов в кислотах.

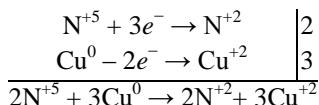
**Пример 2.5.** Уравнять:  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

*Решение.* 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:

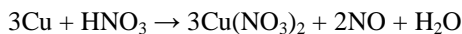


Как можно видеть азотная кислота является не только окислителем, но и поставщиком нитрат-ионов для катионов меди. Поэтому при составлении электронного баланса *коэффициент при азотной кислоте сначала не ставится*.

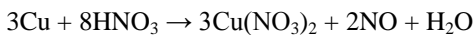
2) Электронный баланс:



Подставляем полученные коэффициенты в уравнение, но перед азотной кислотой коэффициент не ставим:

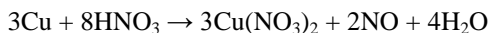


Теперь, когда в правой части перед азотом коэффициенты расставлены, считаем его суммарное количество  $3 \cdot 2 + 2 = 8$  и ставим этот коэффициент перед азотной кислотой:



3) Других элементов, кроме H и O, нет.

4) Перед водой следует поставить 4:

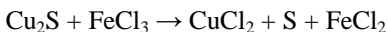


5) Баланс по O:  $8 \cdot 3 = 24 = 3 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 4 \cdot 1$ . Коэффициенты расставлены верно.

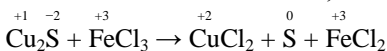
Разберем случай, когда окисление или восстановление проходит одновременно по нескольким формам. В этом случае реагент или продукт,

содержащий несколько форм, в уравнение электронного баланса должен записываться как единое целое.

**Пример 2.6.** Расставить коэффициенты:

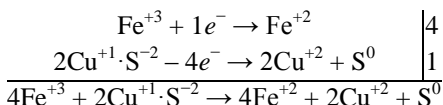


*Решение.* 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



Окислителем является  $\text{Fe}^{3+}$ , восстановителями –  $\text{Cu}^+$  и  $\text{S}^{2-}$ .

2) В уравнении электронного баланса смешанный восстановитель записываем как один реагент вычитаем электроны, уходящие от всех атомов:



Подставляем полученные коэффициенты, перед сульфидом меди(I) ставим 1:



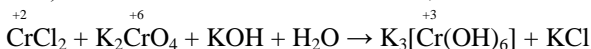
3,4,5) Коэффициенты перед хлором уже стоят. Других элементов нет. Коэффициенты расставлены верно.

Реакции конпропорционирования уравниваются так же, как и остальные, отличие лишь в том, что коэффициент перед продуктом конпропорционирования складывается из коэффициентов перед окислителем и восстановителем.

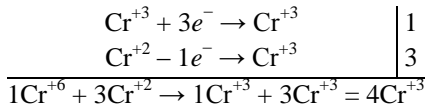
**Пример 2.7.** Расставить коэффициенты:



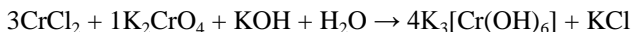
*Решение.* 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



2) Электронный баланс:

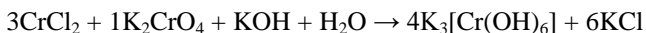


Подставляем полученные коэффициенты в уравнение, перед продуктом с  $\text{Cr}^{3+}$  ставим  $1+3=4$ :

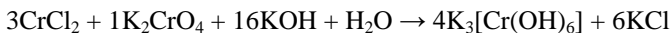


3) Кроме H и O, в уравнении присутствуют K и Cl. *Отталкиваться при расстановке коэффициентов следует от того элемента, при котором они*

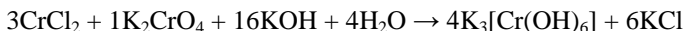
уже стоят хотя бы в одной части реакции. В левой части перед содержащим хлор реагентом стоит «3» и других хлорсодержащих реагентов нет, поэтому перед KCl следует поставить  $3 \cdot 2 = 6$ :



Теперь в правой части перед калием расставлены все коэффициенты, всего калия  $4 \cdot 3 + 6 = 18$  единиц. Тогда перед KOH остается поставить  $18 - 1 \cdot 2 = 16$ .



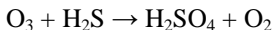
4) В правой части 24 единицы H, в левой части 16 из них относятся к KOH, тогда для воды остается  $24 - 16 = 8$ . С учетом индекса, коэффициент перед водой  $8/2 = 4$ :



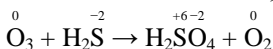
5) Баланс по O:  $1 \cdot 4 + 16 \cdot 1 + 4 \cdot 1 = 24 = 4 \cdot 6$ . Коэффициенты расставлены верно.

В некоторых случаях, когда элемент–окислитель находится в особо активной форме, а восстановитель – наоборот, восстановление может происходить не по всем атомам. В первую очередь, вышесказанное касается озона.

**Пример 2.8.** Расставить коэффициенты:

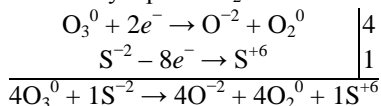


*Решение.* 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:

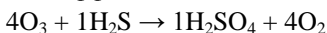


Как можно видеть, из трех атомов молекулы озона лишь один понижает свою с.о., а остальные два сохраняют начальную.

2) Для того, чтобы уравнять весь кислород, нужно включить в уравнение электронного баланса и молекулярный  $\text{O}_2$ :



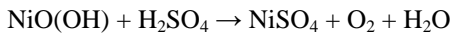
Подставляем полученные коэффициенты:



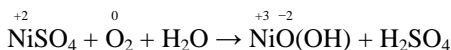
3,4,5) Коэффициенты расставлены верно.

Внутримолекулярные реакции часто сложно уравнивать напрямую. В большинстве случаев задача значительно упрощается, если пытаться уравнивать обратную реакцию. Все реакции диспропорционирования относятся именно к этому случаю.

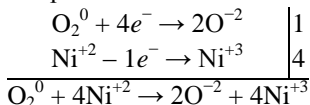
**Пример 2.10.** Расставить коэффициенты:



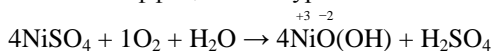
*Решение.* 1) Расставим степени окисления и напишем обратную реакцию:



2) Напишем уравнение электронного баланса

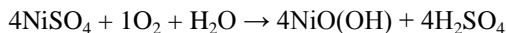


Подставим полученные коэффициенты в уравнение:

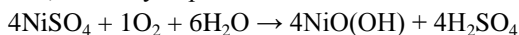


Следует обратить внимание, что в гидроксооксиде никеля присутствуют атомы  $\text{O}^{-2}$  не только от  $\text{O}_2$ , но и от воды, поэтому определяющим стехиометрию здесь будет коэффициент от  $\text{Ni}^{+3}$ .

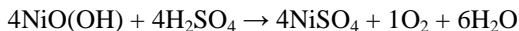
3) В левой части перед серой все коэффициенты стоят, в правой перед  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ставим 4:



4) При водороде все коэффициенты расставлены в левой части, всего  $4 \cdot 1 + 4 \cdot 2 = 12$  единиц, поэтому перед водой ставим  $12/2 = 6$ :



5) Баланс по O:  $4 \cdot 4 + 1 \cdot 2 + 6 \cdot 1 = 24 = 4 \cdot (1 + 1) + 4 \cdot 4$ . Коэффициенты расставлены верно. Разворачиваем реакцию:



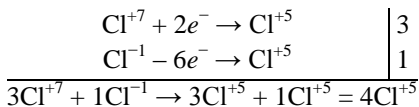
**Пример 2.11.** Расставить коэффициенты в реакции диспропорционирования:



*Решение.* 1) Расставим степени окисления и напишем обратную реакцию:



2) Электронный баланс:



Подставляем коэффициенты в уравнение:

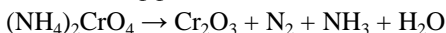


3,4,5) Баланс по элементам составлен. Разворачиваем реакцию:



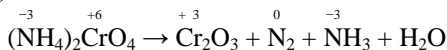
Рассмотрения требует и случай с неполной компенсацией электронов, т.е. когда элемент-восстановитель содержит электронов больше, чем требуется элементу-окислителю, или наоборот, когда элементу-окислителю не хватает электронов на полный переход в восстановленную форму. В этом случае мы также уравниваем *обратную* реакцию, сводя баланс по элементу, подвергающемуся полному окислительно-восстановительному превращению:

**Пример 2.12.** Расставить коэффициенты:

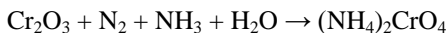


*Решение.*

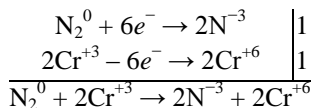
1) Расставим степени окисления:



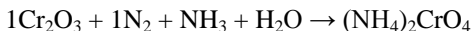
Как можно видеть, в катионах аммония электронов больше, чем требуется для полного восстановления хрома(VI). Разворачиваем реакцию:



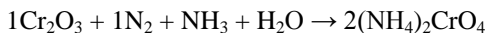
2) Электронный баланс:



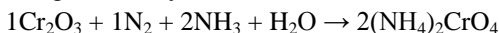
Подставляем в уравнение коэффициенты перед окислителем и восстановителем:



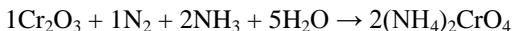
В продуктах ставим коэффициент 2 для  $\text{Cr}^{+6}$ , т.к. именно хром полностью меняет свою с.о.:



Теперь уравниваем неокисленный азот в виде  $\text{NH}_3$ . В правой части  $2 \cdot 2 = 4$  единицы N, тогда перед  $\text{NH}_3$  нужно поставить  $4 - 1 \cdot 2 = 2$ :



3,4) В правой части  $2 \cdot 2 \cdot 4 = 16$  единиц H, тогда перед водой нужно поставить с учетом индекса  $(16 - 2 \cdot 3) / 2 = 5$ :



5) Баланс по O:  $1 \cdot 3 + 5 \cdot 1 = 8 = 2 \cdot 4$ . Коэффициенты расставлены верно.

Разворачиваем реакцию:  $2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \rightarrow 1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\text{N}_2 + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

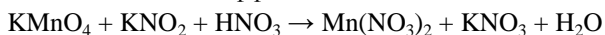
Однако не все реакции разложения можно уравнивать методом электронного баланса, в этих случаях используют метод материального баланса, который будет представлен ниже в §2.5.

**2.5. Метод полуреакций.** Следующий метод принципиально не отличается от метода электронного баланса и даже более массивен, однако его применение гораздо полезнее при *составлении* уравнений ОВР, т.е. когда известны не все продукты или реагенты.

В методе полуреакций составляется *электронно-ионный баланс*, где в уравнениях фигурируют не элементы-окислители или восстановители, а целые химические формы, их содержащие. Порядок действий в методе полуреакций следующий:

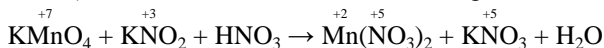
1. В уравнении расставляем степени окисления над элементами, находим те, которые их меняют. Определяем окислитель и восстановитель.
2. Составляем полуреакции окисления и восстановления. Суть заключается в двух наиболее важных положениях:
  - а) При составлении уравнений электронно-ионного баланса записывают те частицы, которые реально существуют и участвуют в ОВР. Сильные электролиты записывают в виде ионов; слабые электролиты, нерастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.
  - б) Переход электронов от одних частиц к другим рассматривают с обязательным учетом характера среды (кислая, нейтральная или щелочная). При составлении уравнений процессов окисления или восстановления для уравнивания числа атомов Н и О используют молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ионы  $\text{H}^+$  (в кислой среде) или молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ионы  $\text{OH}^-$  (в щелочной среде).
3. Уравниваем окислитель и восстановитель, записываем реакцию в ионном виде.
4. Добавляем противоионы к ионам в левой части.
5. Распределяем их в правой части, из оставшихся составляем сопутствующие продукты. Записываем реакцию в молекулярном виде.

**Пример 2.13.** Расставить коэффициенты:





Решение. 1) Расставим степени окисления, определяем Ox и Red:

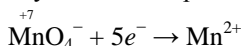


Окислителем является перманганат, восстановителем – нитрит.

2) Составим полуреакции восстановления и окисления:



В перманганат-ионе  $\text{Mn}^{+7}$  получает 5 электронов и превращается в  $\text{Mn}^{+2}$ :



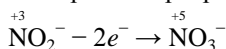
При этом высвобождающиеся 4 атома  $\text{O}^{2-}$  в кислом водном растворе присоединяют ионы  $\text{H}^+$  и выделяются в виде  $\text{H}_2\text{O}$ :



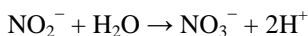
Для четырех атомов  $\text{O}^{2-}$  требуется 8 катионов  $\text{H}^+$ , и, соответственно, образуется 4 молекулы воды:



$\text{N}^{+3}$  из нитрит-иона теряет 2 электрона и превращается в  $\text{N}^{+5}$ :

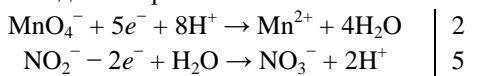


Для превращения  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  потребуется еще один атом  $\text{O}^{2-}$ , источником которого может служить только вода. При этом из молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  высвобождается 2 катиона  $\text{H}^+$ :

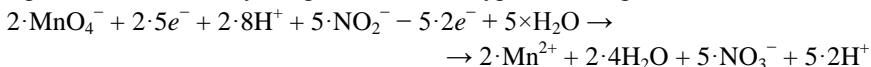


3) Электронно-ионный баланс:

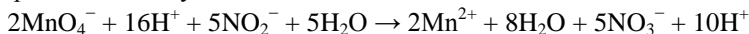
Записываем полученные полуреакции в систему электронного баланса и уравниваем полученные и отданные электроны между собой тем же способом, что и в методе электронного баланса:



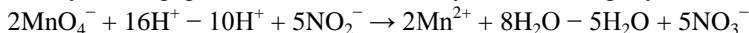
При домножении и суммировании общее уравнение примет вид:



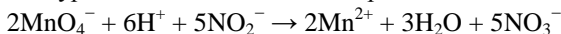
Электроны взаимно уничтожаются:



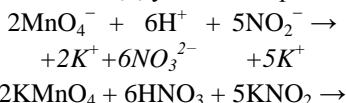
Можно видеть, что в обеих частях уравнения присутствуют одинаковые химические формы. Их требуется перенести в ту часть, где соответствующей формы больше:  $\text{H}^+$  – в левую,  $\text{H}_2\text{O}$  – в правую:



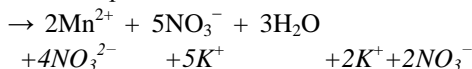
После вычитания уравнение в ионном виде примет конечный вариант:



4) Для того, чтобы перейти молекулярному виду, следует добавить противоионы к соответствующим формам в левой части. К анионам добавляем  $\text{K}^+$ , а к катионам –  $\text{NO}_3^-$ , учитывая при этом коэффициенты:



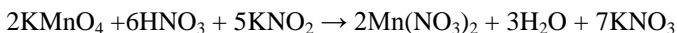
5) Итого нам потребовалось 7  $\text{K}^+$  и 6  $\text{NO}_3^-$ . Теперь необходимо распределить эти ионы в правой части



Незадействованными остались 2  $\text{K}^+$  и 2  $\text{NO}_3^-$ , из которых мы составляем 2  $\text{KNO}_3$ :



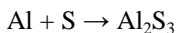
Складываем 5 и 2  $\text{KNO}_3$ , объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



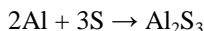
**2.6. Метод элементного баланса.** Данный метод основан на балансе количества атомов всех элементов в левой и правой частях реакции. *Применим он лишь тогда, когда известны все реагенты и продукты.* Метод заключается в составлении системы уравнений баланса по всем элементам и последовательном выражении всех коэффициентов через один. В силу своей громоздкости, его целесообразно использовать в трех случаях:

1. Реакция *очень простая*. Другие методы уравнивания становятся более объемными.
2. Реакция *разложения одного вещества*.
3. Реакция *крайне сложна*, окислительно-восстановительные процессы сопряжены со сложными кислотно-основными превращениями химических форм.

**Пример 2.14.** Расставить коэффициенты:



*Решение.* Решение очевидно. В правой части две единицы Al, поэтому в левой части перед Al ставим «2». Аналогично, перед S следует поставить «3»:



**Пример 2.15.** Расставить коэффициенты:



*Решение.* В уравнивании реакций разложения полезно использовать тот факт, что в левой части уравнения соотношение между элементами уже задано стехиометрией реагента. Во-первых, *требуется найти элемент, который присутствует лишь в одном продукте.*

1) В данном случае это K. В манганате калий стоит с индексом «2»; чтобы расставить коэффициенты в правой части, ставим перед реагентом ту же «2», а перед самым манганатом «1»:



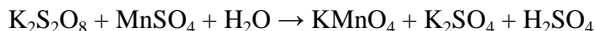
2) Осталось расставить коэффициенты перед Mn и O. Из форм Mn остается лишь добавить «1»  $\text{MnO}_2$ :



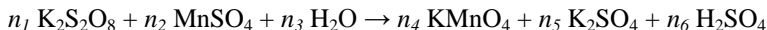
Чтобы расставить коэффициенты перед O, остается добавить «1» перед  $\text{O}_2$ :



**Пример 2.16.** Для иллюстрации общего подхода в методе элементного баланса уравниваем несложную реакцию:



*Решение.* 1) Расставим коэффициенты  $n_i$  перед продуктами и реагентами:



2) Далее составим уравнения материального баланса по каждому элементу. Для этого требуется задать соотношения между коэффициентами перед реагентами, содержащими элемент, и содержащими его продуктами:

а) Баланс по K:

Количество единиц калия в реагентах определяется количеством  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , в каждой единице которого содержится 2 единицы K. Всего в правой части  $2 \times n_1$ .

Аналогично рассуждая для содержащих калий продуктов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , в левой части реакции  $n_4 + 2 \times n_5$  единиц K. Приравняем обе части:

$$\text{K:} \quad 2n_1 = n_4 + 2n_5$$

б) Тем же образом составляем баланс по остальным элементам:

$$\begin{aligned} \text{S:} & \quad 2n_1 + n_2 = n_5 + n_6 \\ \text{O:} & \quad 8n_1 + 4n_2 + n_3 = 4n_4 + 4n_5 + 4n_6 \\ \text{Mn:} & \quad n_2 = n_4 \\ \text{H:} & \quad 2n_3 = 2n_6 \end{aligned}$$

Таким образом, мы получаем систему из пяти уравнений с шестью неизвестными.

3) Следующим шагом является последовательное выражение всех коэффициентов через один:

а) (Mn, H):  $n_2 = n_4$ ;  $n_3 = n_6$

б) (K):  $n_4 = 2n_1 - 2n_5$ ;  $n_2 = n_4 = 2n_1 - 2n_5$

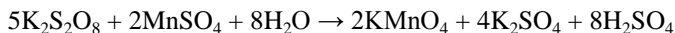
в) (S):  $2n_1 + (2n_1 - 2n_5) = n_5 + n_6$ ;  $4n_1 = 3n_5 + n_6$ ;  $n_6 = 4n_1 - 3n_5 = n_3$

г) (O):  $8n_1 + 4 \cdot (2n_1 - 2n_5) + (4n_1 - 3n_5) = 4 \cdot (2n_1 - 2n_5) + 4n_5 + 4 \cdot (4n_1 - 3n_5)$ ;  
 $5n_5 = 4n_1$

Итого:

$$n_1 = \frac{5}{4}n_5 \quad n_2 = \frac{2}{4}n_5 \quad n_3 = \frac{8}{4}n_5 \quad n_4 = \frac{2}{4}n_5 \quad n_5 = n_5 \quad n_6 = \frac{8}{4}n_5$$

Чтобы превратить все коэффициенты в целочисленные, достаточно принять  $n_5 = 4$  и подставить в уравнение:



**2.7. Составление уравнений ОВР.** В общем случае ОВР состоит из четырех частей:

<b>Ox<sub>1</sub></b>	<b>Red<sub>2</sub></b>	<b>агент среды</b>	$\xrightarrow{t, p, kt}$	<b>Red<sub>1</sub></b>	<b>Ox<sub>2</sub></b>	<b>продукты среды</b> (взаимодействия со средой)
<i>главные реагенты</i>	<i>условия</i>			<i>главные продукты</i>	<i>сопутствующие продукты</i>	

На практике составление уравнений ОВР чаще всего приходится выполнять, когда:

1. известны окислитель, восстановитель, условия, требуется предсказать продукты;
2. известен окислитель / восстановитель и его продукт, требуется подобрать контрагент и условия.

Следует четко осознавать, что добавление четвертого реагента, так же как и неуказание условий, должно быть хорошо аргументировано, т.к. в подавляющем большинстве межмолекулярных реакций *в уравнении присутствуют три реагента.*

Ниже приведем наиболее часто встречающиеся окислители и восстановители:

*Сильные окислители.*

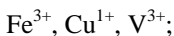
1. электроотрицательные неметаллы в индивидуальном состоянии:  
 $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ;
2. некоторые концентрированные оксокислоты:  
 $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$ ;
3. оксиды непереходных металлов шестого периода и переходных металлов третьего периода в высоких с.о. в кислой среде:  
 $PbO_2$ ,  $Bi_2O_5$ ,  $CrO_3$ ,  $MnO_2$ ;
4. соли высших оксокислот металлов первого переходного ряда в кислой среде:  
 $KVO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2FeO_4$ ;
5. соли оксокислот  $Cl$  и  $Br$ :  
 $NaClO$ ,  $KClO_3$ ,  $KBrO_4$  и др.
6. Пероксиды, надпероксиды, озониды, пероксокислоты и их соли:  
 $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ,  $KO_2$ ,  $KO_3$ ,  $H_2SO_5$ ,  $K_2S_2O_8$ .
7. катионы некоторых переходных металлов в высоких с.о. в кислой среде:  
 $Ce^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ .

*Сильные восстановители.*

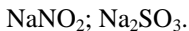
1. непереходные, особенно щелочные и щелочноземельные, металлы:  
 $Li$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Sn$  и др.;
2. металлы первого переходного ряда:  
 $Sc$ – $Mn$ ,  $Zn$ ;
3. катионы некоторых металлов в низких с.о.:  
 $Sn^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ;
4. соединения неметаллов в низших степенях окисления:  
 $NaH$ ,  $Ca_3P_2$ ,  $H_2S$ ,  $HI$

*Соединения, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность.*

1. неметаллы с невысокой электроотрицательностью:  
 $H_2$ ,  $I_2$ ,  $C$ ,  $P$ ,  $S$ ;
2. некоторые водородные соединения неметаллов:  
 $HCl$ ,  $H_2O_2$ ,  $N_2H_4$ ;
3. катионы переходных металлов в промежуточных с.о.:



4. соли оксокислот неметаллов в промежуточных с.о.:

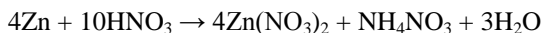


Реакция между окислителем и восстановителем средней силы возможна лишь при создании соответствующих условий.

**2.8. Влияние условий на направление ОВР.** Одной только окислительной или восстановительной способности далеко не всегда достаточно для протекания реакции на всю глубину или в нужном направлении. Далее будут рассмотрены основные факторы, влияющие на глубину окислительно-восстановительных превращений и состав продуктов: *pH среды, соотношение реагентов / концентрации, температура, присутствие катализаторов.*

2.8.1. *Влияние pH среды.* Кислотность / основность среды прежде всего способна определять две характеристики: окислительно-восстановительный потенциал (силу окислителя) и химическую форму продуктов.

Сначала рассмотрим вторую. В продуктах ОВР очень часто образуются соединения, проявляющие кислотные или основные свойства и, соответственно, способные находиться в сопряженных кислотно-основных формах. Например, при окислении металлического цинка разбавленной азотной кислотой образуется катион аммония:



В то же время в щелочном растворе цинк также восстанавливает нитрат до с.о. «-3», но уже в сопряженной катиону аммония форме аммиака:



В этих реакциях также следует отметить и другие сопряженные кислотно-основные пары. В кислой среде нитрат-ион записывается в форме азотной кислоты, в щелочной – в форме нитрата калия. Цинк в кислой среде превращается в аквакатион  $\text{Zn}^{2+}$ , а в щелочной катионы цинка образуют гидроксокомплекс. Некоторые другие d-элементы, например  $\text{Fe}^{+3}$ , в щелочной среде выделяются в форме гидроксидов.

Таким образом, следует всегда иметь в виду, что *основание не может образоваться в кислой среде, а кислота – в щелочной.*

Если происходят ОВР с участием неметаллов, то также не следует забывать, что многие их оксокислоты неустойчивы и разлагаются на оксид и воду. Основные примеры таких кислот –  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Записывать их в качестве продуктов ОВР некорректно. Вместо этого следует записывать  $\text{H}_2\text{O}$  и, соответственно,  $\text{NO}+\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , например:



Ниже приведены химические формы часто встречающихся в ОВР элементов, в которых те находятся в водных растворах в зависимости от кислотности среды:

**Mn:**

$\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+}$	$\leftrightarrow$	$\text{MnO}_2$	$\leftrightarrow$	$\text{MnO}_4^-$
<i>c.o.</i>	+2	+3	+4	+5	+6
$\text{OH}^-$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{MnO}(\text{OH})$	$\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^-$

**N:**

$\text{H}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	$\text{NH}_3\text{OH}^+$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\leftrightarrow$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_3^-$
<i>c.o.</i>	-3	-2	-1	0	«+1»	+2	+3	+4	+5
$\text{OH}^-$	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{NH}_2\text{OH}$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{NO}_2^-$	$\leftrightarrow$	$\text{NO}_3^-$

**Cr:**

$\text{H}^+$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
<i>c.o.</i>	+2	+3	+4
$\text{OH}^-$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$

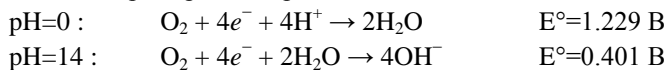
**S:**

$\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}$	$\text{SO}_2$	$\text{HSO}_4^-$
<i>c.o.</i>	-2	-1	0	+1
$\text{OH}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\leftrightarrow$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$

**Fe:**

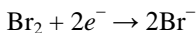
$\text{H}^+$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\leftarrow$
<i>c.o.</i>	+2	+3	+4
$\text{OH}^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeO}_4^{2-}$

Другой характеристикой, сильно зависящей от pH среды, является окислительно-восстановительный потенциал. В подавляющем большинстве случаев он понижается при повышении pH. Проиллюстрируем это на примере кислорода:



В первом случае в качестве продукта образуется вода – термодинамически крайне устойчивое малодиссоциирующее соединение. Во втором случае восстановление кислорода наоборот, приводит к превращению воды в термодинамически гораздо менее выгодный гидроксид-ион. Поскольку окислительно-восстановительные превращения кислородсодержащих форм окислителей всегда сопряжены с образованием или диссоциацией воды, можно заключить, что *потенциалы оксо-форм окислителей в кислой среде всегда выше, чем соответствующие характеристики в щелочной.*

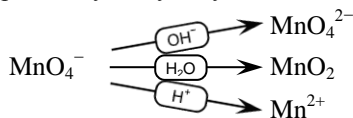
Если же превращения в полуреакции не связаны с миграцией атомов кислорода, потенциал от среды не зависит. Самый характерный пример – галогены:



Особенно заметно влияние среды проявляется в системах, где один из элементов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, располагает большим набором степеней окисления. В зависимости от кислотности среды, глубина протекания реакции различна. Разберем это на примере перманганат-иона:

**Пример 2.17.** Написать реакции взаимодействия  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{K}_2\text{SO}_3$  в кислой, нейтральной и щелочной средах.

*Решение.* Исходя из значений потенциалов, перманганат калия – сильный окислитель, сульфит калия – восстановитель средней силы. В зависимости от среды и силы восстановителя, перманганат-ион способен восстанавливаться на различную глубину:

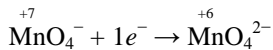


1) Составим уравнения полуреакций восстановления  $\text{MnO}_4^-$

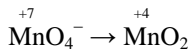
а) *Щелочная среда:*  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$



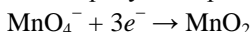
Перманганат- и манганат-ионы имеют одинаковое строение и состав и различаются лишь зарядом, поэтому для составления полуреакции достаточно добавить один электрон:



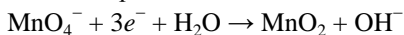
б) *Нейтральная среда:*



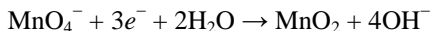
Для восстановления  $\text{Mn}^{+7}$  в  $\text{Mn}^{+4}$  требуется три электрона:



Как можно видеть, из перманганат-иона высвобождаются два атома кислорода. В нейтральной среде они забирают атомы водорода из молекул воды и выделяются в виде гидроксид-ионов:



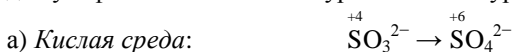
Для этих двух атомов необходимо две молекулы воды, в итоге образуется четыре гидроксид-иона:



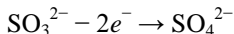
в) *Кислая среда:* Составление полуреакции восстановления перманганат-иона разобрано в примере 2.13.



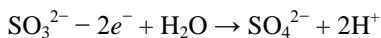
2) Сульфит-ион выступает в роли восстановителя, при этом он окисляется до сульфат-иона. Составим уравнение полуреакции окисления  $\text{SO}_3^{2-}$ :



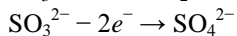
Атом серы(IV) в сульфит-ионе теряет два электрона, превращаясь в сульфат-ион:



Для образования сульфат-иона необходим еще один атом кислорода, который берется из молекулы воды. Атомы водорода, в свою очередь, выделяются в виде катионов  $\text{H}^+$ .



б) *Щелочная среда:*



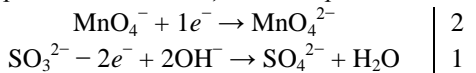
В щелочной среде указание катионов  $\text{H}^+$  недопустимо, поэтому полуреакцию требуется представить в другом виде. В этом случае источником атомов кислорода будут гидроксид-ионы, превращающиеся в воду:



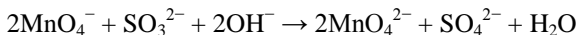
Чтобы уравнять реакцию, перед гидроксид-анионами следует поставить «2»:



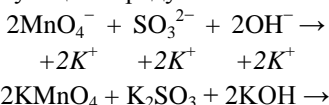
3) Составим электронный баланс *в щелочной среде* методом полуреакций:



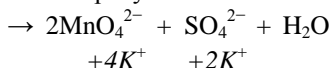
При сложении обеих частей и вычитании электронов общее уравнение примет вид:



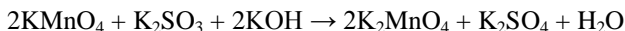
Далее следует добавлять противоионы в левую часть. Поскольку мы вольны выбирать щелочь, для удобства в качестве катионов возьмем уже присутствующие в реакции  $\text{K}^+$ , а в качестве анионов –  $\text{SO}_4^{2-}$ . Добавляем катионы  $\text{K}^+$  в соответствующем заряду анионов количестве в левой части:



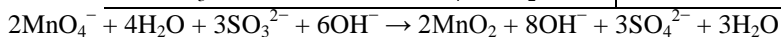
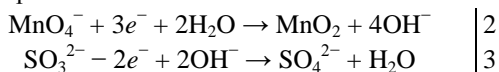
Добавляем 6 катионов  $\text{K}^+$  в правую часть:



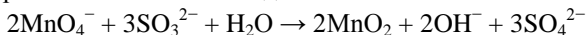
Лишних катионов не осталось. Объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



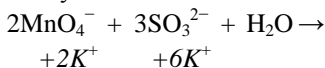
4) Составим электронный баланс *в нейтральной среде* методом полуреакций. Поскольку перманганат-ион восстанавливается с выделением  $\text{OH}^-$ , полуреакцию окисления сульфит-иона также записываем в «щелочном» варианте:



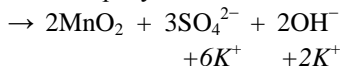
После взаимного уничтожения однородных частиц в ионной форме уравнение принимает конечный вид:



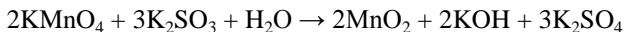
Добавляем катионы  $\text{K}^+$  в левую часть:



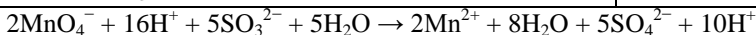
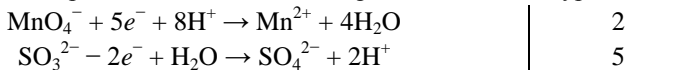
Добавляем 8 катионов  $\text{K}^+$  в правую часть:



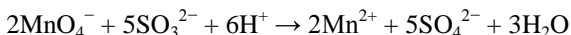
Лишних катионов не осталось. Объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



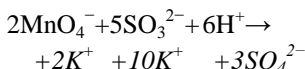
5) Составим электронный баланс в кислой среде методом полуреакций:



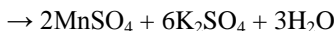
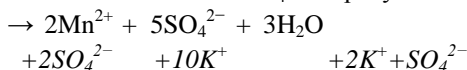
Убираем лишние слагаемые:



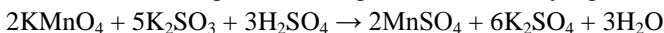
Добавляем катионы  $\text{K}^+$  к анионам, а анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  к катионам в левой части:



Добавляем 12 катионов  $\text{K}^+$  и 3 аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в правую часть:



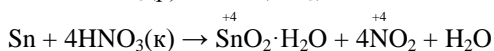
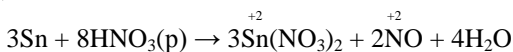
Объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



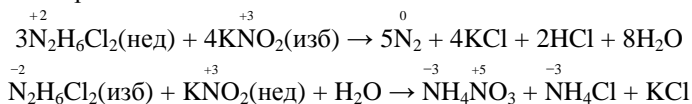
2.8.2. Влияние концентраций и соотношения реагентов. С увеличением концентрации реагента увеличивается потенциал. Например, разбавленная серная кислота неспособна окислить металлическую медь, в концентрированной реакция идет:



Можно полагать, что с увеличением потенциала глубина восстановления окислителя увеличится, однако это сказывается в первую очередь на глубине окисления восстановителя. Глубина же восстановления самого элемента-окислителя, наоборот, падает. Это обусловлено той же высокой концентрацией и, как следствием, недостатком электронов, необходимых для полнейшего восстановления:



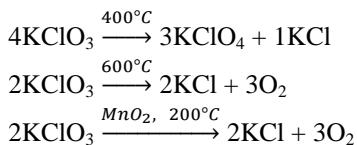
Если между собой реагируют соединения, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность и близкие по значению окислительно-восстановительных потенциалов, определяющую роль начинает играть соотношение реагентов:



2.8.3. *Влияние температуры и катализаторов.* До данного момента в уравнениях реакций мы намеренно не указывали условия проведения, чтобы не перегружать текст информацией. Тем не менее, если окислительно-восстановительная реакция проходит в данном направлении только при конкретных условиях, их необходимо указывать. В противном случае запись всего уравнения считается ошибочной.

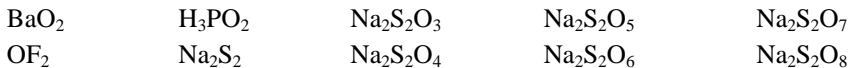
Повышение температуры приводит, во-первых, к ускорению процесса, а во-вторых, к образованию термодинамически более устойчивых форм. Характерным примером является растворение некоторых 3d-металлов в концентрированных кислотах. При комнатной температуре Cr, Mn, Fe, Co, Ni пассивируются концентрированной азотной кислотой, но при нагревании окисление заметно ускоряется.

Другой наглядной иллюстрацией влияния температуры и катализаторов является уже разбиравшаяся ранее реакция разложения бертолетовой соли. При нагревании до 400°C хлор диспропорционирует, а при повышении температуры до 600°C происходит дальнейшее разложение. При этом наиболее термодинамически выгодным продуктом оказывается хлорид калия, а не его оксид, поэтому кислород окисляется. В присутствии оксидов тяжелых металлов температура выделения таких продуктов значительно понижается:



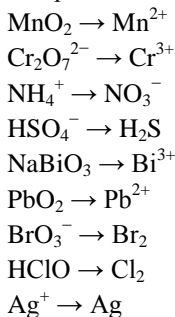
### Задания:

2.1. Определите степени окисления всех атомов в соединениях:

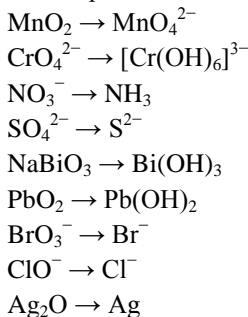


2.2. Составить уравнения полуреакций в различных средах:

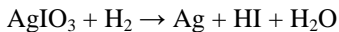
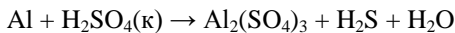
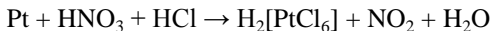
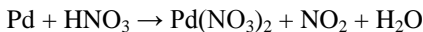
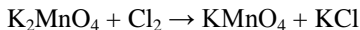
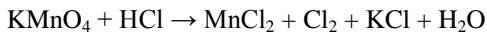
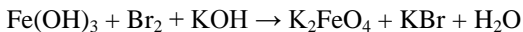
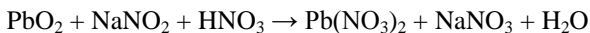
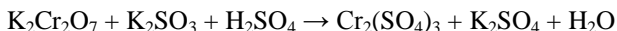
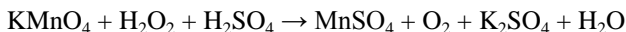
В кислой среде:



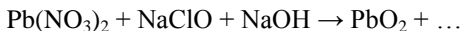
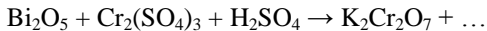
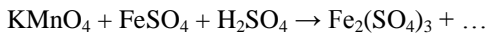
В щелочной среде:

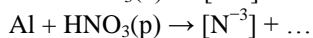
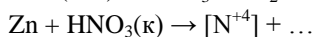
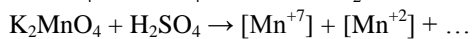
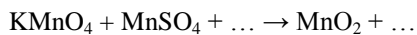


2.3. Расставить коэффициенты в уравнениях ОВР:

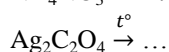
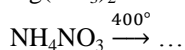
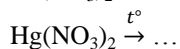
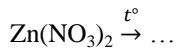
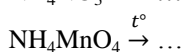
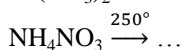
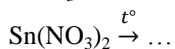
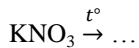


2.4. Закончить уравнения ОВР, расставить коэффициенты:





2.5. Составить уравнения реакций разложения:



### 3. НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Основные принципы классификации неорганических соединений описаны в следующем пособии:

Емельянов В.А. Классификация и номенклатура неорганических соединений. – Новосибирск: Издательство НГУ, 2002. – 24 с.

[http://fen.nsu.ru/posob/gchem/nomenkl\\_inorg.pdf](http://fen.nsu.ru/posob/gchem/nomenkl_inorg.pdf)

Там же приведен список литературы для более глубокого изучения данной темы. Ниже мы рассмотрим несколько примеров названий веществ по различным номенклатурам.

**Пример 3.1.** Назвать соединения хрома по систематической (IUPAC), традиционной и русской номенклатурам:  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CrS}$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CrSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

*Ответ.* Для того, чтобы дать точное и однозначное название соединению, в первую очередь необходимо *определить, к какому классу относится соединение*, и в дальнейшем руководствоваться правилами, принятыми для веществ такого типа.

*а)  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – гидроксиды:*

IUPAC и традиционная: К слову «гидроксид» добавляется название металла с указанием степени окисления. Также, вместо степени окисления, можно использовать числовую приставку.

$\text{Cr}(\text{OH})_2$  – гидроксид хрома(II) или дигидроксид хрома

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  – гидроксид хрома(III) или тригидроксид хрома.

Русская: К слову «гидроокись» с числовой приставкой добавляется название металла.

$\text{Cr}(\text{OH})_2$  – двугидроокись хрома,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – трехгидроокись хрома.

*б)  $\text{CrS}$  и  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  – бинарные соединения:*

IUPAC и традиционная: Бинарные соединения типа «металл-неметалл» называют двумя словами по принципу «неметаллид металла». Поскольку хром образует сульфиды в двух степенях окисления, в конце названия необходимо её обозначить латинскими цифрами.

$\text{CrS}$  – сульфид хрома(II),  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  – сульфид хрома(III).

Номенклатура IUPAC также допускает вместо указания степени окисления указывать стехиометрический состав в виде числовых приставок:  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  – трисульфид дихрома.

Русская: В русской номенклатуре соединения данного типа называют по принципу «неметалльный металл» для соединений в высокой с.о. металла. В низшей / единственной с.о. металла соединения называются по принципу «неметаллистый металл».

$CrS$  – сернистый хром,  $Cr_2S_3$  – серный хром.

в)  $CrSO_4$  и  $Cr_2(SO_4)_3$  – соли оксокислот:

Традиционная: Сера находится в максимальной степени окисления, поэтому к её латинскому корню добавляется суффикс «-ат», у хрома с.о. также указывается.

$CrSO_4$  – сульфат хрома(II),  $Cr_2(SO_4)_3$  – сульфат хрома(III).

IUPAC: Названия солей оксокислот состоят из двух частей: анионной и катионной. В первой сначала указываются атомы кислорода с числовой приставкой, а затем центральный атом аниона с суффиксом «-ат» и степенью окисления. В катионной, если возможно несколько степеней окисления, они также должны быть указаны.

$CrSO_4$  – тетраоксосульфат(VI) хрома(II),

$Cr_2(SO_4)_3$  – тетраоксосульфат(VI) хрома(III).

Русская: К названию металла, в зависимости от степени окисления (т.е. окиси или закиси, из которой образована соль), добавляются слова «окисный» или «закисный», а также составное прилагательное, состоящее из названия элемента, образующего кислоту, и слова «кислый».

$CrSO_4$  – хром сернокислый закисный,  $Cr_2(SO_4)_3$  – хром сернокислый окисный.

г)  $CrSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  – кристаллогидраты:

Чтобы назвать кристаллогидрат, к названию безводной соли добавляется слово «гидрат» с числовой приставкой (IUPAC и традиционная) или прилагательное «водный» с русской числовой приставкой (русская).

Традиционная:  $CrSO_4 \cdot 7H_2O$  – гептагидрат сульфата хрома(II),  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  – октадекагидрат сульфата хрома(III)

IUPAC:  $CrSO_4 \cdot 7H_2O$  – гептагидрат тетраоксосульфата(VI) хрома(II),  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  – октадекагидрат тетраоксосульфата(VI) хрома(III).

Русская:  $CrSO_4 \cdot 7H_2O$  – хром сернокислый закисный семиводный,  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  – хром сернокислый окисный восемнадцативодный.

д)  $Cr(OH)SO_4$  – основная соль:

Традиционная: Для основных солей к названию аниона добавляется «гидроксо-» с соответствующей числовой приставкой; в нашем случае (моно-) она опускается. Гидрокосульфат хрома(III)



IUPAC: Основные соли называются так же, как и средние соли, но в качестве катиона рассматривается фрагмент  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ , который называется согласно правилам для комплексных соединений.

*Тетраоксосульфат(VI) гидроксохрома(III)*

Русская: К названию средней соли добавляются слова «основной» и «замещенный» с числовой приставкой, указывающей, сколько OH-групп было замещено в исходном гидроксиде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

*Хром сернокислый окисный основной двузамещенный.*

е)  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – двойная соль.

Катионы перечисляются через дефис.

Традиционная: *Додекагидрат сульфата хрома(III)-калия*

IUPAC: *Додекагидрат тетраоксосульфата(VI) хрома(III)-калия*

Русская: *Калий-хром окисный сернокислый двенадцативодный.*

### **Задания и вопросы:**

- 3.1. Дайте определение следующим понятиям: *вещество, соединение, фаза, стехиометрия, нестехиометрия, полиморфизм, аллотропия.*
- 3.2. Какие классы неорганических соединений, кроме изучаемых в школе (простые вещества, оксиды, гидроокиси, соли), Вы знаете? Приведите примеры представителей этих классов.
- 3.3. Какие суффиксы и приставки используются в названиях:
  - а) оксокислот
  - б) их солей
  - в) солей бескислородных кислот
- 3.4. Назовите оксокислоты, которые образуют *p*-элементы третьего периода ПС в различных степенях окисления. Как отражается в этих названиях способность элементов в одной и той же с.о. образовывать кислоты:
  - а) с различным содержанием воды
  - б) с различным количеством атомов этих элементов в молекуле
- 3.5. Назвать по IUPAC и отнести к какому-либо классу соединения:

$\text{O}_3$	$\text{NaH}$	$\text{HReO}_4$	$\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
$\text{S}_8$	$\text{SF}_6$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{Fr}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{La}(\text{OH})_3$
$\text{P}_4$	$\text{OsO}_4$	$\text{H}_2\text{FeO}_4$	$\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{TiOH}$
- 3.6. Назвать по традиционной и русской номенклатурам соединения:

$\text{HBrO}_3$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CaHPO}_4$	$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
$\text{H}_5\text{IO}_6$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaHSeO}_3$	$(\text{Cr}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{CuCl}_2$	$\text{NH}_4\text{HF}_2$	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	$\text{Pb}_3\text{O}_4$

3.7. Написать формулу соединения:

хлорид гидразиния(1+)	тетраоксоманганат дикалия
ортосиликат натрия	триниоарсенат(III) аммония
сульфат гидроксиламиния	диоксоалюминат натрия
треххлористый родий	триоксокарбонат натрия-водорода
станнан	тераоксофосфат натрия-диводорода
азидоводород	триоксосиликат натрия-калия
оксид марганца(IV)	медь хлористая закисная
оксид свинца(IV)	палладий сернокислый закисный
оксид рения(VII)	железо азотнокислое окисное
диазот	октадекагидрат сульфата хрома(III)
золото-тримедь	декагидрат карбоната натрия
димедь-магний	гептагидрат сульфата цинка
хлорнокислый натрий	сурьмянистая кислота
ортоиодная кислота	азотистоислый аммоний

## 4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

### 4.1. Основные термины и понятия.

В основе образования комплексных соединений лежит явление *координации* – возникновения связи между атомом / одноатомным ионом и одним или несколькими ионами / молекулами по донорно-акцепторному механизму. При этом первый называется *центральным атомом* (комплексобразователем), а присоединяемые молекулы / ионы – *лигандами*. Сложные частицы, образующиеся в процессе координации, называются *комплексами*. Вещества, содержащие в своем составе комплексные частицы, называются *координационными / комплексными соединениями*.

Комплекс, как совокупность центрального атома и лигандов, образуют *внутреннюю / координационную сферу*, при этом он может обладать зарядом, для компенсации которого требуются противоионы. Они составляют *внешнюю сферу*.

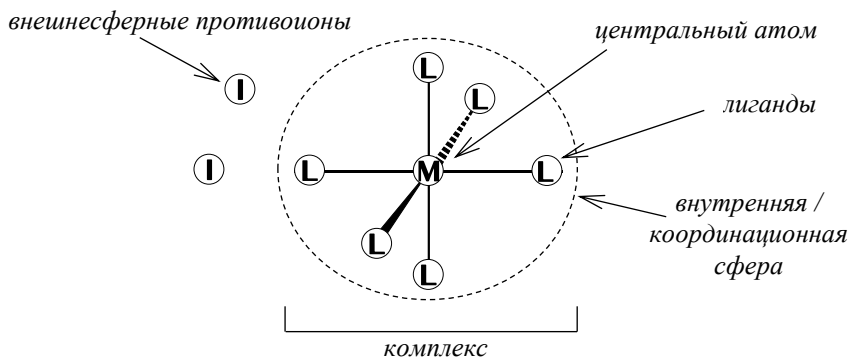


Рисунок 4.1. Структура координационного соединения.

При образовании связи центральный атом, как правило, выступает акцептором электронной пары, а атомы, с которыми он непосредственно связывается – донорами. Вместе они составляют *координационный узел*. Количество донорных атомов в координационном узле называется *координационным числом* (КЧ). Различным координационным числом соответствуют определенные формы координационных узлов, которые называются *координационными полиэдрами*. Для катионов металлов, выступающих в роли центральных атомов, характерны строго

определенные координационные числа и типы координационных полиэдров.

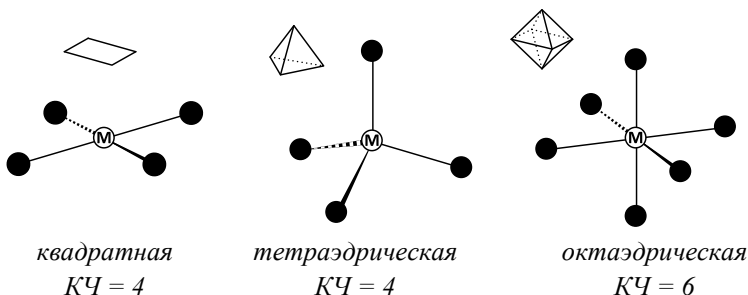


Рисунок 4.2. Некоторые типы координационных полиэдров

Один лиганд может координироваться сразу несколькими донорными атомами. Количество таких атомов называется *денатностью* лиганда. Комплекс, где одновременно несколько донорных атомов от одного лиганда связаны с центральным атомом, называется *хелатным*.

Комплексы могут быть заряжены положительно, отрицательно или иметь нулевой заряд. По этому признаку их делят соответственно на катионные, анионные и нейтральные (молекулярные). Первые два типа частиц вместе с противоионами образуют *комплексные соли*.

Важно обратить внимание на следующие детали:

- 1) Согласно принятой терминологии, центральный атом *координирует* лиганды (не наоборот), а те, в свою очередь, *координируются*.
- 2) Донорные атомы могут быть связаны с центральным атомом и кратными связями, но их наличие не изменяет координационное число.
- 3) Понятие «координационное соединение» является макроскопическим, т.е. относится к фазе в целом. Понятие «комплекс» – наоборот, может относиться лишь к отдельно взятой частице.

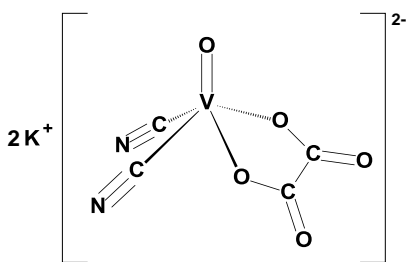


Рисунок 4.3. Структурная формула  $K_2[VO(C_2O_4)(CN)_2]$

Вместе с катионами  $K^+$  во внешней сфере он образует комплексную соль.

Непосредственно атом ванадия связан с пятью донорными атомами, соответственно, его координационное число равно 5. Ими являются аксиальный атом O, атомы C из цианид-ионов и два атома O из оксалат-иона. Вместе с атомом ванадия они составляют координационный узел  $[VO_3C_2]$ , располагаясь вокруг него (атома V) в виде тетрагональной пирамиды.

Лиганд  $C_2O_4^{2-}$  содержит два донорных атома и является бидентатным, поэтому сам комплекс является хелатным.

#### 4.2. Изомерия координационных соединений.

Для координационных соединений существует довольно большое число видов изомерии. Ниже будут рассмотрены основные.

**Связевая изомерия** возникает, когда один из лигандов является амбидентатным, т.е. содержит несколько донорных атомов и в зависимости от условий координируется одним из них. Не следует отождествлять понятия «бидентатный» и «амбидентатный». Примером амбидентатного лиганда является нитрит-ион  $NO_2^-$ , способный координироваться атомами азота или кислорода:

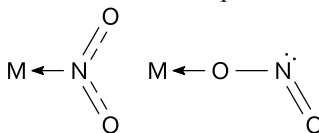


Рисунок 4.4. Способы координации нитрит-иона.

**Пример 4.1.** Разберем основные понятия на примере координационного соединения  $K_2[VO(C_2O_4)(CN)_2]$ . Центральный атом –  $V^{4+}$ , он координирует четыре лиганда: один  $O^{2-}$ , один  $C_2O_4^{2-}$  и два  $CN^-$ . Вместе все они составляют координационную сферу. Суммарный заряд комплекса  $[VO(C_2O_4)(CN)_2]^{2-}$  равен «2-», следовательно, это анионный

**Геометрическая изомерия** возникает, когда в координационном узле находятся донорные атомы разного типа. Она связана с различным *взаимным расположением донорных атомов* в координационном узле. В квадратных комплексах состава  $[ML_2L_2]$  с двумя типами донорных атомов одноименные донорные атомы могут находиться в соседних вершинах (*цис*-изомер) или в диагонально противоположных вершинах (*транс*-изомер):

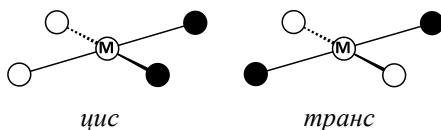


Рисунок 4.5. Геометрические изомеры в квадратных комплексах.

Для октаэдрических комплексов характерны два подтипа изомерии – *цис-транс*-изомерия для комплексов состава  $[ML_2L_4]$  и *ос-гран*-изомерия для комплексов состава  $[ML_3L_3]$ . Последняя реализуется, когда в комплексе присутствует три одинаковых донорных атома. Они могут располагаться в вершинах одной грани (*граневой изомер*) или на концах двух ребер, не относящихся к одной грани (*осевой / реберный изомер*).

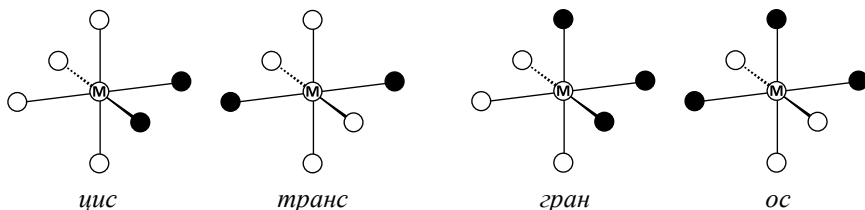


Рисунок 4.6. Геометрические изомеры в октаэдрических комплексах.

В тетраэдрических комплексах геометрическая изомерия невозможна.

**Оптическими изомерами** называются комплексы, представляющие собой *зеркальные отражения друг друга*, и при этом *несовместимые друг с другом при любых поворотах*. Как и в органической химии, этот вид изомерии проявляется в тетраэдрических комплексах при наличии четырех разных лигандов. Квадратные комплексы оптической изомерией не обладают. Наглядным примером оптической изомерии в октаэдрических комплексах являются трисхелатные комплексы состава  $[M(L^2)_3]$ , где  $L^2$  – бидентатный лиганд. По внешнему виду такие комплексы напоминают

пропеллер, и по этой аналогии подразделяются на левую ( $\Lambda$ ) и правую ( $\Delta$ ) формы:

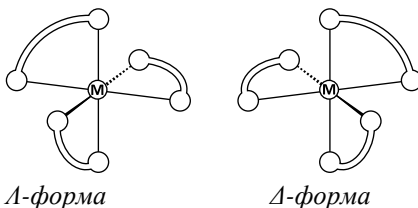
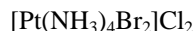
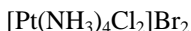
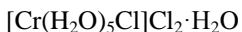


Рисунок 4.6. Оптические изомеры в октаэдрических комплексах.

**Ионизационные изомеры** различаются расположением содержащих донорные атомы частиц во внешней или внутренней координационных сферах. Чаще всего ими являются катионные комплексные соли с несколькими анионами в качестве лигандов, например, серия



В отдельный вид часто выделяют случай **гидратной изомерии**, когда одной из меняющих положение частиц является вода:



**Координационные изомеры** имеют только один общий признак – состав. Они содержат в себе несколько комплексов и характеризуются различным распределением лигандов между внутренними сферами. В качестве примера рассмотрим комплексную соль состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ . Если поменять местами по одному лиганду из катионной и анионной частей, получим изомерную соль состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ . При повторной аналогичной замене образуется одноядерный молекулярный комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , не являющийся координационным изомером.

Вышеописанные виды изомерии можно разнести на уровни в зависимости от значимости объекта, где наблюдаются различия:

№	объект	признак различия	тип изомерии
1	лиганд	донорный атом	связевая
2	внутренняя сфера	взаимное расположение лигандов	геометрическая оптическая
3	внешняя сфера	распределение лигандов между внутренней и внешней сферами	ионизационная координационная

При анализе строения координационного соединения и поиске возможных изомеров необходимо начинать подбирать изомеры с верхнего уровня.

**Пример 4.2.** Привести структуры возможных мономерных изомеров комплексной соли состава  $\text{Pt}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$ , en – этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

**Решение.** Как было сказано, подбор изомеров начинаем с верхнего уровня.

**Уровень 3.** Так как требуются только мономерные комплексы, координационные изомеры не рассматриваем.

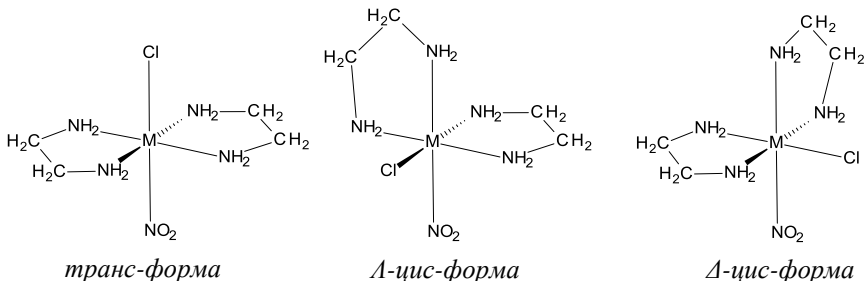
Платина находится в степени окисления «+4», для которой характерны октаэдрические комплексы (КЧ=6). Следовательно, она соединяется с шестью донорными атомами. Из них четыре всегда будут являться атомами N из этилендиамина, т.к. он нейтрален и не может находиться во внешней сфере.

Остается два координационных места для анионов. Их могут занять или два хлорид-иона, или один хлорид- и один нитрит-ионы. Таким образом, возможны два ионизационных изомера:  $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{NO}_2)\text{Cl}$ .

Изомерные формы каждого из них следует разбирать отдельно. Определим возможные варианты строения первой комплексной соли.

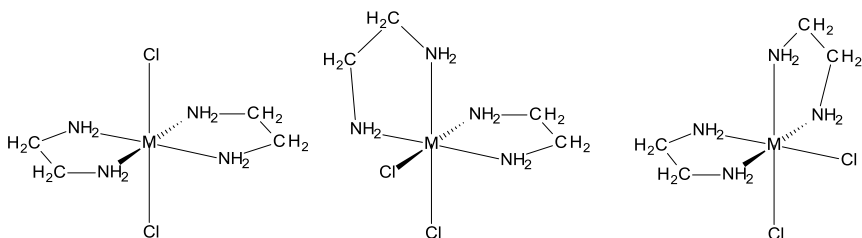
**Уровень 2.** Определять пространственное строение следует начинать с геометрических изомеров. Определим возможные варианты строения первой комплексной соли. Комплексный катион может находиться цис- и транс-форме.

Присутствие в транс-форме плоскости симметрии исключает существование оптических изомеров. Для цис-формы возможно существование двух энантиомеров:





Для комплекса  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  набор возможных геометрических и оптических изомеров аналогичен:



*транс-форма*

*Δ-цис-форма*

*Λ-цис-форма*

Уровень 1. Для комплекса соли  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}]^{2+}$  в каждой из трех представленных выше структур возможна связевая изомерия нитритного лиганда (рис. 4.4), в комплексе  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  амбидентатного лиганда нет.

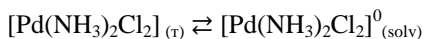
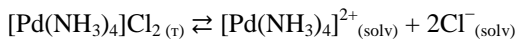
Итого, для комплексного соединения состава  $\text{Pt}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}_3$  возможно  $3 \times 2 + 3 = 6$  изомеров.

#### 4.3. Образование и диссоциация комплексных соединений.

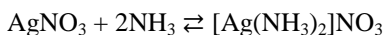
Важно четко различать два типа процессов диссоциации для комплексных соединений:

- 1) диссоциация на внутреннюю и внешнюю сферы
- 2) диссоциация внутренней сферы

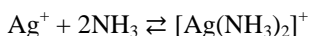
Рассмотрим первый случай. Комплексные соли при растворении *диссоциируют на комплексные ионы и противоионы*, как и простые соли-электролиты. Растворение же молекулярных комплексных соединений приводит к образованию сольватированных незаряженных частиц:



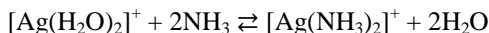
Образование и диссоциация комплексных частиц является *отдельным процессом* и имеет *ступенчатый характер*. Рассмотрим образование аммиачного комплекса серебра(I) в водном растворе его нитрата. В общем виде реакция выглядит следующим образом:



Теперь представим уравнение в ионном виде:

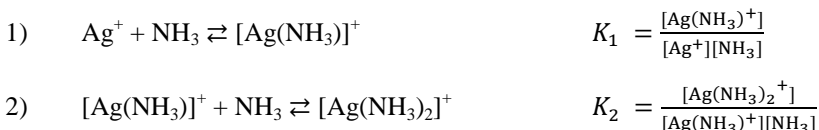


Строго говоря, данная реакция является *реакцией замещения лигандов*, т.к. катион серебра(I) в растворе уже находится в форме аквакомплекса  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , поэтому правильнее записать это равновесие, а также и стадии комплексообразования в виде:



Тем не менее, для простоты записи молекулы растворителя чаще всего не указываются.

Комплексообразование – постадийный процесс, он заключается в последовательном замещении молекул растворителя молекулами лигандов. В каждой реакции устанавливается равновесие:

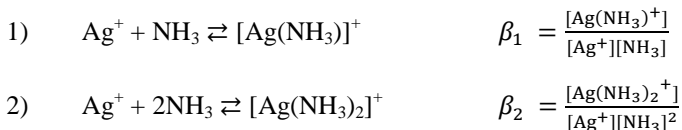


Константы  $K_1$  и  $K_2$  называются **ступенчатыми константами комплексообразования**.

Однако, чаще всего образование того или иного комплекса записывают в одну стадию:



В этом случае равновесие характеризуется **полными / суммарными константами комплексообразования**, чаще именуемыми **константами устойчивости**. Они обозначаются символом  $\beta_i$ . Для моно- и диамминного комплексов серебра соответствующие равновесия записываются следующим образом:

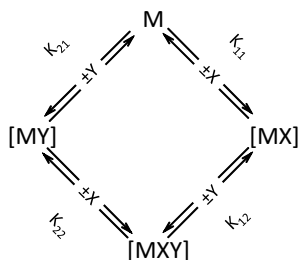


Очевидно, что  $\beta_1 = K_1$ . Кроме того, нетрудно вывести связь между  $\beta_2$  и  $K_2$ :

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = K_1 \cdot K_2$$

В общем случае  $\beta_i = \prod_{j=1}^i K_j$

**Пример 4.3.** Металл М образует комплексы с лигандами Х и Y. В растворе реализуется система равновесий, изображенная на рисунке.  $K_{11}=10$ ,  $K_{21}=100$ ,  $K_{21}=20$ . Определить  $K_{22}$ .



*Решение.* Запишем выражения для ступенчатых констант  $K_{ij}$ :

$$K_{11} = \frac{[MX]}{[M][X]} \quad K_{12} = \frac{[MXY]}{[MX][Y]}$$

$$K_{21} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad K_{22} = \frac{[MXY]}{[MY][X]}$$

Как говорилось выше, константа устойчивости для комплекса  $[MXY]$ :

$$\beta_{MXY} = \frac{[MXY]}{[M][X][Y]},$$

равна произведению ступенчатых констант комплексообразования:

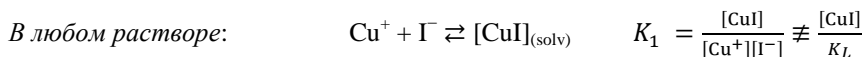
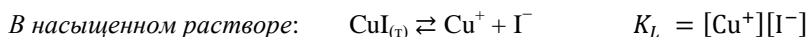
$$\beta_{MXY} = K_{11} \cdot K_{12} = 10 \cdot 100 = 1000$$

В то же время, если выразить через другой путь,

$$\beta_{MXY} = K_{21} \cdot K_{22} = 20 \cdot K_{22} = 1000$$

$$K_{22} = \frac{1000}{20} = 50$$

Важно обратить внимание на одну весьма распространенную ошибку. В процессе ступенчатого замещения отрицательно заряженных лигандов происходит образование молекулярных комплексов, например:  $[Zn(OH)_2]$ ,  $[HgI_2]$  и т.д. При этом часто выпадают соответствующие осадки гидроксидов и солей ( $Zn(OH)_2$  и  $HgI_2$ ). Многие путают комплексные формы с соединениями соответствующего состава и проводят их количественное описание через произведение растворимости  $K_L$ . Данный подход неверен, т.к. произведение растворимости описывает системы, где установлено равновесие между твердой фазой слабо растворимого соединения и фазой раствора. Проиллюстрируем все на примере комплексообразования в системе  $Cu^+ - I^-$ :



При любых концентрациях в растворе присутствуют ионы  $Cu^+$ ,  $I^-$  и сольватированные нейтральные комплексные частицы  $[CuI]$ . Произведение растворимости можно применять, лишь когда произведение реакции  $[Cu^+][I^-]$  достигает значения  $K_L$  и соль  $CuI$  выпадает в осадок

### Задания и вопросы:

- 4.1. Металл М образует октаэдрические комплексы с лигандами X, Y и Z. Y – бидентатный лиганд. Сколько всего одноядерных изомеров возможно для комплексов состава  $[MX_2Y_2]$ ,  $[MY_3]$ ,  $[MX_2Z_4]$ ,  $[MX_3Z_3]$ ,  $[MX_2YZ_2]$ ,  $[MX_3YZ]$ ?
- 4.2. Для соединения состава  $Pd(NO_2)_2 \cdot 2NH_3$  перечислить возможные типы изомерии. Каждый тип проиллюстрировать в виде структурных формул. Сколько всего одноядерных изомеров возможно для комплекса такого состава?
- 4.3. Назвать по номенклатуре IUPAC соединения со следующими координационными формулами. Записать выражения для констант устойчивости всех комплексов.
- |                           |  |
|---------------------------|--|
| а) $Na_3[AlF_6]$          | е) $[Ru(NO)(NH_3)_3(H_2O)Cl]Cl_2$      |
| б) $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ | ж) $[Rh(acac)_3]$                      |
| в) $Cs_2[Pd(C_2O_4)Cl_2]$ | з) $[Ni(gly)_2]$                       |
| г) $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ | и) $[Co(NH_3)_6][TiCl_6]$              |
| д) $[Pt(en)_2Cl_2]Cl_2$   | к) $[Cr(NH_3)_5Cl][PdBr_4] \cdot H_2O$ |
- 4.4. Написать координационные формулы для следующих соединений:
- тетрахлороауррат(III) водорода
  - гексагидроксостаннат(IV) натрия
  - дихлородинитропалладат(II) калия
  - нитрат гексаакваникеля(II)
  - гидроксид тетраамминцинка(II)
  - хлорид бис(этилендиамин)оксалатокобальта(III)
  - трийодотриамминиридий(III)
  - дихлородиаминртуть(II)
  - дигидрат тетранитропалладата(II) гексаакважелеза(II)
  - гексахлороренат(IV) хлоропентаамминродия(III)