

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

1. Расчет концентрации	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
2. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)	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
3. Номенклатура неорганических соединений	39
3.1. <i>Задания и вопросы</i>	41
4. Комплексные соединения	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 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 $\text{моль}/1000 \text{ г}$ 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 ρ – плотность раствора (в г/мл или 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 $\leq 1 \text{ M}$ 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 HCl – сильная кислота, $C_{\text{M}}(\text{HCl}) = [\text{H}^+] = 1.5 \text{ М}$. Другую пару концентраций найти можно двумя путями: напрямую или переводом из одной из известных концентраций через плотность.

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

$C_{\%} = 27.4 / 512 \cdot 100\% = 5.4\%$. Для молярности 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 $C_{\%} = \frac{C_{\text{M}} M_1 \cdot 1\%}{10\rho} = 5.35\%$; $\mu = \frac{1000 C_{\text{M}}}{1000\rho - C_{\text{M}} M_1} = 1.55 \text{ моль} / 1000 \text{ г воды}$.

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

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

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 г/мл , концентрация ионов хрома(III) – 1.68 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 Cr^{3+} и 3 SO_4^- . Исходя из этой стехиометрии, концентрация соли в два раза меньше концентрации 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:

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

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 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.

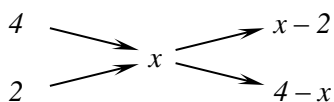
В задаче смешиваются растворы с концентрациями C_1 и C_2 ($C_1 > C_2$) с образованием раствора с концентрацией C_3 . Правило креста выглядит следующим образом:

$$\begin{array}{ccc}
 C_1 & \searrow & C_3 - C_2 \\
 & \rightarrow & C_3 \\
 C_2 & \nearrow & C_1 - C_3
 \end{array}
 \quad \text{при этом} \quad \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{для } C_M)$$

$$\qquad \qquad \qquad \text{или} \quad \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{для } C_{\%})$$

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

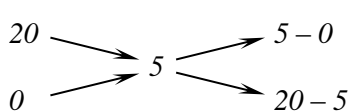
Решение. Примем конечную концентрацию за x , тогда крест примет вид:



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 μ 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 μ , 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 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°C в 1.2 раза меньше молярной концентрации воды в воде при 0°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 μ .
- 1.11. Вычислить массы навесок 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°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 (KHC_2O_4) концентрацией 0.4 М.

- 1.14. Физраствор, применяемый в медицине, имеет состав (% масс.): NaCl – 0.80; KCl – 0.02; CaCl₂ – 0.02; NaHCO₃ – 0.01; MgCl₂ – 0.01; NaH₂PO₄ – 0.005; C₆H₁₂O₆(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 H₂PtCl₆·nH₂O 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 HNO₃ 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 H₂SO₄ из задачи 1.2 смешивали с раствором Ba(NO₂)₂. Какую навеску Ba(NO₂)₂·H₂O 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 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.

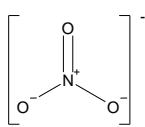
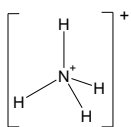
Степень окисления, как и заряд измеряется в единицах заряда электрона и по абсолютному значению равен количеству отданных или присоединенных электронов. При образовании ионной связи электроны, во-первых, всегда переходят от менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному. Во-вторых, 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

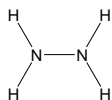
Пример 2.1. Определить степень окисления атомов азота в N_2 , NH_4NO_3 , N_2H_4 , NH_2OH .



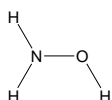
Решение. N_2 : Структурная формула $N \equiv N$. Все связи гомоатомные и не могут быть ионными, поэтому с.о. каждого атома равны нулю.

NH_4NO_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».



N_2H_4 : Каждый из атомов азота в симметричной молекуле гидразина принимает по два электрона, таким образом, с.о. обоих атомов азота равны «-2».

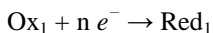


NH_2OH : В молекуле гидроксилamina атом азота принимает по одному электрону от атомов водорода и отдает один электрон атому кислорода, с.о. равна «-1».

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

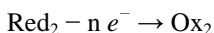
Процесс окисления-восстановления заключается в переносе электронов от одного атома к другому. При этом соединение, в составе которого атомы принимают электроны, называется **окислителем**, а сам процесс – **восстановлением**. Соединение, в составе которого атомы теряют электроны, называется **восстановителем**,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

Преобразование окислителя можно описать уравнением:



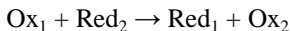
Символом Ox обозначается окисленная форма, т.е. химическая форма, в которой находился окислитель до реакции, символом Red – его восстановленная форма. Индекс «1» обозначает номер процесса, в данном случае – восстановления.

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



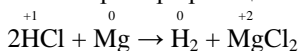
Здесь второй реагент сначала находится в восстановленной форме, а после потери электронов переходит в окисленную форму.

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:



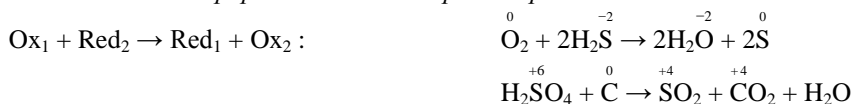
Хлороводород выступает в роли окислителя и является окисленной формой водорода (Ox_1). Атомы водорода принимают электроны от атомов магния и переходят в восстановленную форму водорода – H_2 (Red_1). Металлический магний в данной реакции является восстановителем и содержит восстановленную форму элемента магния (Red_2); окисляясь, он переходит в окисленную форму магния – MgCl_2 , или, говоря более строго, катион Mg^{2+} (Ox_2).

Главным параметром, характеризующим окислительно-восстановительную способность частиц, является стандартный электродный потенциал E° . Значения E° 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.

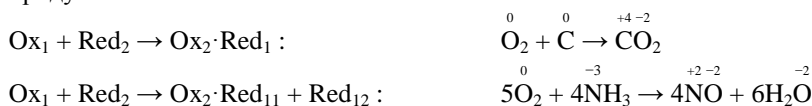
2.3. Классификация ОВР. Далеко не всегда в окислительно-восстановительной реакции участвуют лишь два соединения – окислитель

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.

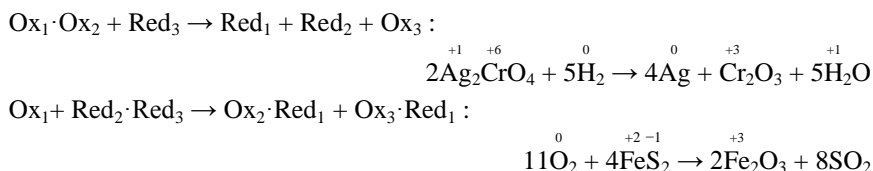
Межмолекулярные – реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами, или, другими словами, *окисленная и восстановленная формы находятся в разных реагентах*:



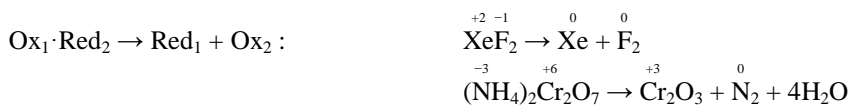
При этом конечные Ox- и Red-формы могут быть и в составе одного продукта:



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:

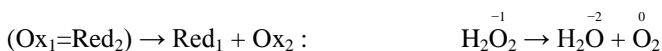


К специфическому типу реакций относятся реакции *контрпропорционирования / сопропорционирования*, когда и окислителем, и

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



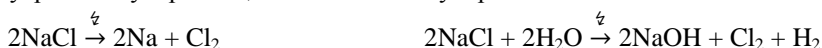
Диспропорционирование – превращение соединения элемента в одной (промежуточной) с.о. в соединения в более высокой и более низкой степени окисления:



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

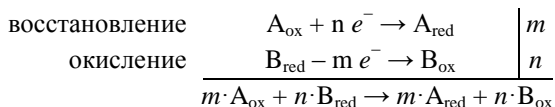


Наконец, особое место среди большого разнообразия ОВР занимают реакции *электролиза*, проходящие под действием постоянного электрического тока. Процессы окисления и восстановления физически разнесены и проходят на электродах: восстановление – на катоде, окисление – на аноде. Электролитические реакции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

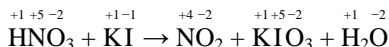
4. Уравниваем по Н.

5. Проверяем по О.

Ниже будут разобраны несколько примеров расставления коэффициентов в уравнениях ОВР.

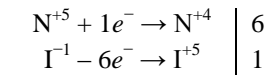
Пример 2.2. Расставить коэффициенты: $\text{HNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Решение. 1) Расставляем степени окисления:

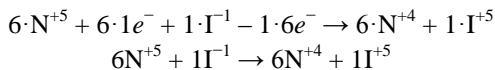


Степени окисления меняют азот, понижающий свою с.о. (элемент-окислитель), а также йод, повышающий свою с.о. (элемент-восстановитель).

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, множаем 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:

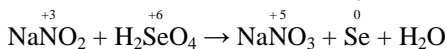


5) Проверяем баланс по кислороду. В реагентах его $6 \cdot 3 = 18$ единиц. В продуктах его $6 \cdot 2 + 1 \cdot 3 + 3 \cdot 1 = 18$. Коэффициенты расставлены верно.

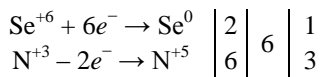
Далее рассмотрим пример, где число передаваемых электронов не равно произведению принимаемых и отдаваемых в уравнениях восстановления и окисления ($n \times m$). Это происходит в случаях, когда n и m имеют общий делитель.

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

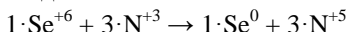
Решение. 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



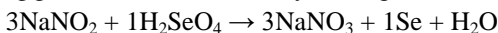
2) Электронный баланс:



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

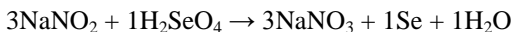


Подставляем коэффициенты в соответствующие реагенты в уравнении:



3) Количество атомов натрия слева и справа уже равно.

4) Перед водой ставим 1:

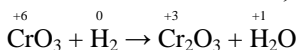


5) Баланс по O: $3 \cdot 2 + 1 \cdot 4 = 10 = 3 \cdot 3 + 1 \cdot 1$. Коэффициенты расставлены верно.

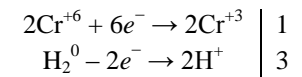
Если при элементе-окислителе или элементе-восстановителе стоит индекс, это также должно быть учтено при составлении электронного баланса.

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

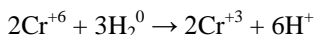
Решение. 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



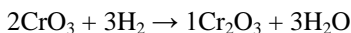
2) Электронный баланс:



Здесь при хроме в восстановленной форме (Cr_2O_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 Cr_2O_3 и H_2O *нужно поделить на индексы*, т.е. перед ними ставим, соответственно, 1 и 3:



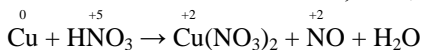
3,4) Все коэффициенты расставлены, остается проверить по O.

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.

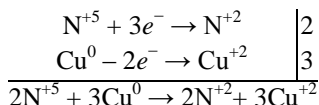
Пример 2.5. Уравнять: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

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

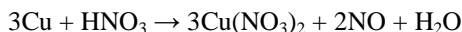


Как можно видеть азотная кислота является не только окислителем, но и поставщиком нитрат-ионов для катионов меди. Поэтому при составлении электронного баланса *коэффициент при азотной кислоте сначала не ставится*.

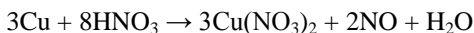
2) Электронный баланс:



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

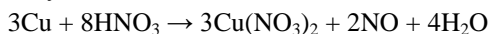


Теперь, когда в правой части перед азотом коэффициенты расставлены, считаем его суммарное количество $3 \cdot 2 + 2 = 8$ и ставим этот коэффициент перед азотной кислотой:



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

4) Перед водой следует поставить 4:

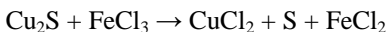


5) Баланс по O: $8 \cdot 3 = 24 = 3 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 4 \cdot 1$. Коэффициенты расставлены верно.

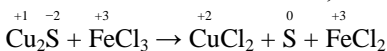
Разберем случай, когда окисление или восстановление проходит одновременно по нескольким формам. В этом случае реагент или продукт,

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

Пример 2.6. Расставить коэффициенты:

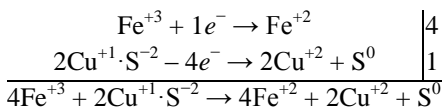


Решение. 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



Окислителем является Fe^{3+} , восстановителями – Cu^+ и 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:



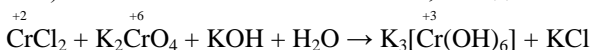
3,4,5) Коэффициенты перед хлором уже стоят. Других элементов нет. Коэффициенты расставлены верно.

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

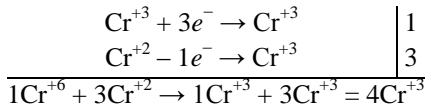
Пример 2.7. Расставить коэффициенты:



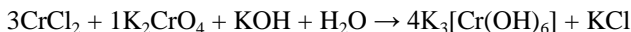
Решение. 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:



2) Электронный баланс:

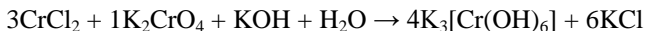


Подставляем полученные коэффициенты в уравнение, перед продуктом с Cr^{3+} ставим $1+3=4$:

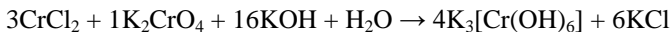


3) Кроме H и O, в уравнении присутствуют K и Cl. *Отталкиваться при расстановке коэффициентов следует от того элемента, при котором они*

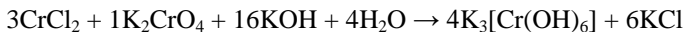
уже стоят хотя бы в одной части реакции. В левой части перед содержащим хлор реагентом стоит «3» и других хлорсодержащих реагентов нет, поэтому перед KCl следует поставить $3 \cdot 2 = 6$:



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



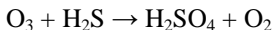
4) В правой части 24 единицы H, в левой части 16 из них относятся к KOH, тогда для воды остается $24 - 16 = 8$. С учетом индекса, коэффициент перед водой $8/2 = 4$:



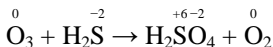
5) Баланс по O: $1 \cdot 4 + 16 \cdot 1 + 4 \cdot 1 = 24 = 4 \cdot 6$. Коэффициенты расставлены верно.

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:

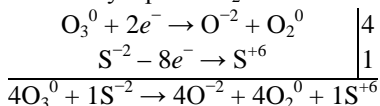


Решение. 1) Расставляем степени окисления, находим Ox и Red:

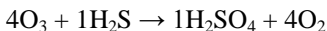


Как можно видеть, из трех атомов молекулы озона лишь один понижает свою с.о., а остальные два сохраняют начальную.

2) Для того, чтобы уравнять весь кислород, нужно включить в уравнение электронного баланса и молекулярный O₂:



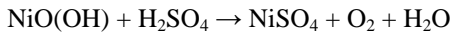
Подставляем полученные коэффициенты:



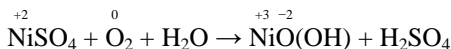
3,4,5) Коэффициенты расставлены верно.

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.

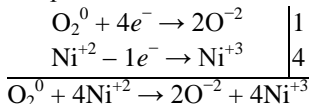
Пример 2.10. Расставить коэффициенты:



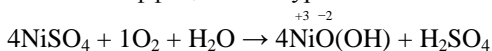
Решение. 1) Расставим степени окисления и напишем обратную реакцию:



2) Напишем уравнение электронного баланса

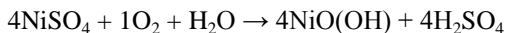


Подставим полученные коэффициенты в уравнение:

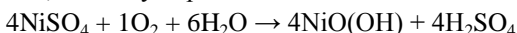


Следует обратить внимание, что в гидроксооксиде никеля присутствуют атомы O^{-2} не только от O_2 , но и от воды, поэтому определяющим стехиометрию здесь будет коэффициент от Ni^{+3} .

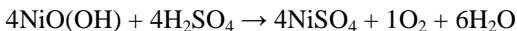
3) В левой части перед серой все коэффициенты стоят, в правой перед H_2SO_4 ставим 4:



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:



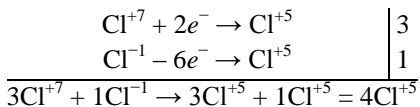
Пример 2.11. Расставить коэффициенты в реакции диспропорционирования:



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



2) Электронный баланс:



Подставляем коэффициенты в уравнение:

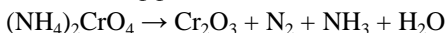


3,4,5) Баланс по элементам составлен. Разворачиваем реакцию:

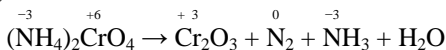


Рассмотрения требует и случай с неполной компенсацией электронов, т.е. когда элемент-восстановитель содержит электронов больше, чем требуется элементу-окислителю, или наоборот, когда элементу-окислителю не хватает электронов на полный переход в восстановленную форму. В этом случае мы также уравниваем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

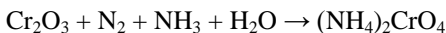
Пример 2.12. Расставить коэффициенты:



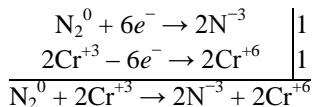
Решение. 1) Расставим степени окисления:



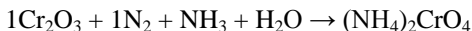
Как можно видеть, в катионах аммония электронов больше, чем требуется для полного восстановления хрома(VI). Разворачиваем реакцию:



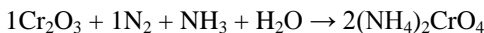
2) Электронный баланс:



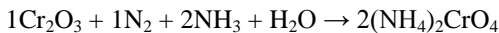
Подставляем в уравнение коэффициенты перед окислителем и восстановителем:



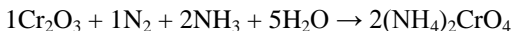
В продуктах ставим коэффициент 2 для Cr^{+6} , т.к. именно хром полностью меняет свою с.о.:



Теперь уравниваем неокисленный азот в виде NH_3 . В правой части $2 \cdot 2 = 4$ единицы N, тогда перед 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: $2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \rightarrow 1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\text{N}_2 + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

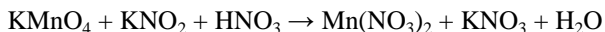
Однако не все реакции разложения можно уравнивать методом электронного баланса, в этих случаях используют метод материального баланса, который будет представлен ниже в §2.5.

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.

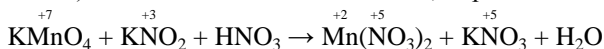
В методе полуреакций составляется *электронно-ионный баланс*, где в уравнениях фигурируют не элементы-окислители или восстановители, а целые химические формы, их содержащие. Порядок действий в методе полуреакций следующий:

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 H_2O и ионы H^+ (в кислой среде) или молекулы H_2O и ионы 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:

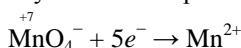


Окислителем является перманганат, восстановителем – нитрит.

2) Составим полуреакции восстановления и окисления:



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



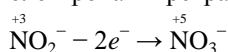
При этом высвобождающиеся 4 атома O^{2-} в кислом водном растворе присоединяют ионы H^+ и выделяются в виде H_2O :



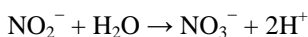
Для четырех атомов O^{2-} требуется 8 катионов H^+ , и, соответственно, образуется 4 молекулы воды:



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

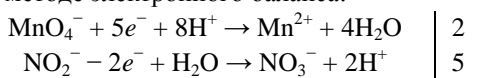


Для превращения $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ потребуется еще один атом O^{2-} , источником которого может служить только вода. При этом из молекулы H_2O высвобождается 2 катиона H^+ :

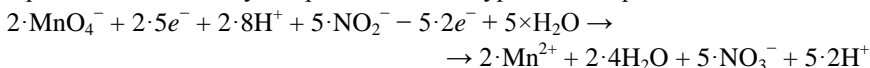


3) Электронно-ионный баланс:

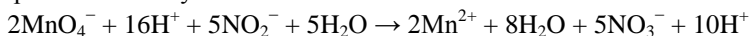
Записываем полученные полуреакции в систему электронного баланса и уравниваем полученные и отданные электроны между собой тем же способом, что и в методе электронного баланса:



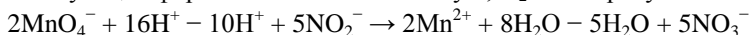
При домножении и суммировании общее уравнение примет вид:



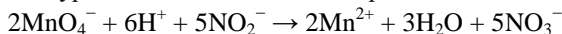
Электроны взаимно уничтожаются:



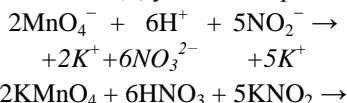
Можно видеть, что в обеих частях уравнения присутствуют одинаковые химические формы. Их требуется перенести в ту часть, где соответствующей формы больше: H^+ – в левую, H_2O – в правую:



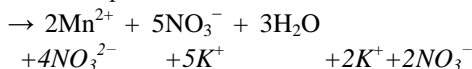
После вычитания уравнение в ионном виде примет конечный вариант:



4) Для того, чтобы перейти молекулярному виду, следует добавить противоионы к соответствующим формам в левой части. К анионам добавляем K^+ , а к катионам – NO_3^- , учитывая при этом коэффициенты:



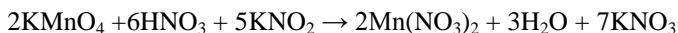
5) Итого нам потребовалось 7 K^+ и 6 NO_3^- . Теперь необходимо распределить эти ионы в правой части



Незадействованными остались 2 K^+ и 2 NO_3^- , из которых мы составляем 2 KNO_3 :



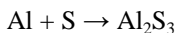
Складываем 5 и 2 KNO_3 , объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



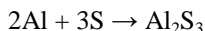
2.6. Метод элементного баланса. Данный метод основан на балансе количества атомов всех элементов в левой и правой частях реакции. *Применим он лишь тогда, когда известны все реагенты и продукты.* Метод заключается в составлении системы уравнений баланса по всем элементам и последовательном выражении 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»:



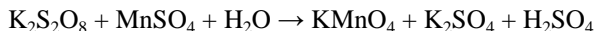
2) Осталось расставить коэффициенты перед Mn и O. Из форм Mn остается лишь добавить «1» MnO_2 :



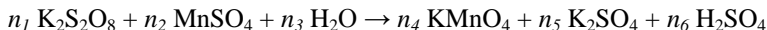
Чтобы расставить коэффициенты перед O, остается добавить «1» перед O_2 :



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 KMnO_4 и K_2SO_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): $n_4 = 2n_1 - 2n_5$; $n_2 = n_4 = 2n_1 - 2n_5$

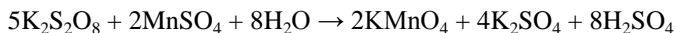
в) (S): $2n_1 + (2n_1 - 2n_5) = n_5 + n_6$; $4n_1 = 3n_5 + n_6$; $n_6 = 4n_1 - 3n_5 = n_3$

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:

Ox₁	Red₂	агент среды	$\xrightarrow{t, p, kt}$	Red₁	Ox₂	продукты среды (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.

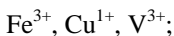
1. электроотрицательные неметаллы в индивидуальном состоянии:
 F_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 , O_3 ;
2. некоторые концентрированные оксокислоты:
 HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 ;
3. оксиды непереходных металлов шестого периода и переходных металлов третьего периода в высоких с.о. в кислой среде:
 PbO_2 , Bi_2O_5 , 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.

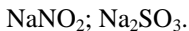
1. непереходные, особенно щелочные и щелочноземельные, металлы:
 Li , Mg , Al , Sn и др.;
2. металлы первого переходного ряда:
 Sc – Mn , Zn ;
3. катионы некоторых металлов в низких с.о.:
 Sn^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Eu^{2+} ;
4. соединения неметаллов в низших степенях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

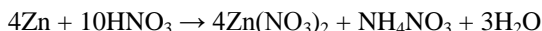


Реакция между окислителем и восстановителем средней силы возможна лишь при создании соответствующих условий.

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 Zn^{2+} , а в щелочной катионы цинка образуют гидроксокомплекс. Некоторые другие d-элементы, например 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 – HNO_2 , H_2SO_3 , H_2CO_3 . Записывать их в качестве продуктов ОВР некорректно. Вместо этого следует записывать H_2O и, соответственно, $\text{NO}+\text{NO}_2$, SO_2 , 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:

H^+	Mn^{2+}	\leftrightarrow	MnO_2	\leftrightarrow	MnO_4^-
<i>c.o.</i>	+2	+3	+4	+5	+6
OH^-	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{MnO}(\text{OH})$	MnO_2	MnO_4^{2-}	MnO_4^-

N:

H^+	NH_4^+	$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	NH_3OH^+	N_2	N_2O	NO	\leftrightarrow	NO_2	NO_3^-
<i>c.o.</i>	-3	-2	-1	0	«+1»	+2	+3	+4	+5
OH^-	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	NO_2^-	\leftrightarrow	NO_3^-

Cr:

H^+	Cr^{2+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
<i>c.o.</i>	+2	+3	+4
OH^-	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	CrO_4^{2-}

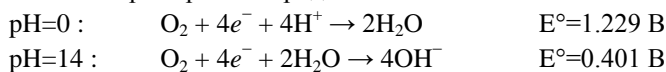
S:

H^+	H_2S	S	SO_2	HSO_4^-
<i>c.o.</i>	-2	-1	0	+1
OH^-	S^{2-}	\leftrightarrow	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}

Fe:

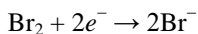
H^+	Fe^{2+}	Fe^{3+}	\leftarrow
<i>c.o.</i>	+2	+3	+4
OH^-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	FeO_4^{2-}

Другой характеристикой, сильно зависящей от рН среды, является окислительно-восстановительный потенциал. В подавляющем большинстве случаев он понижается при повышении рН. 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.*

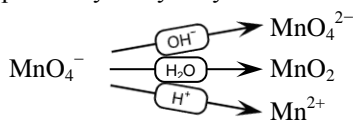
Если же превращения в полуреакции не связаны с миграцией атомов кислорода, потенциал от среды не зависит. Самый характерный пример – галогены:



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 KMnO_4 с K_2SO_3 в кислой, нейтральной и щелочной средах.

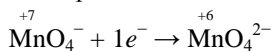
Решение. Исходя из значений потенциалов, перманганат калия – сильный окислитель, сульфит калия – восстановитель средней силы. В зависимости от среды и силы восстановителя, перманганат-ион способен восстанавливаться на различную глубину:



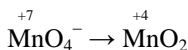
1) Составим уравнения полуреакций восстановления MnO_4^-

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

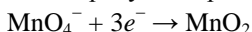
Перманганат- и манганат-ионы имеют одинаковое строение и состав и различаются лишь зарядом, поэтому для составления полуреакции достаточно добавить один электрон:



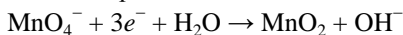
б) *Нейтральная среда:*



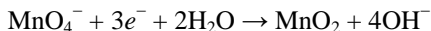
Для восстановления Mn^{+7} в Mn^{+4} требуется три электрона:



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:

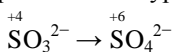


в) *Кислая среда:* Составление полуреакции восстановления перманганат-иона разобрано в примере 2.13.

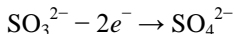


2) Сульфит-ион выступает в роли восстановителя, при этом он окисляется до сульфат-иона. Составим уравнение полуреакции окисления SO_3^{2-} :

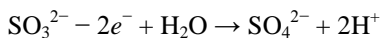
а) *Кислая среда:*



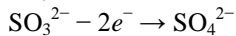
Атом серы(IV) в сульфит-ионе теряет два электрона, превращаясь в сульфат ион:



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



б) *Щелочная среда:*



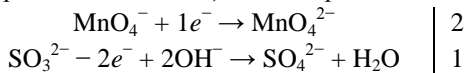
В щелочной среде указание катионов H^+ недопустимо, поэтому полуреакцию требуется представить в другом виде. В этом случае источником атомов кислорода будут гидроксид-ионы, превращающиеся в воду:



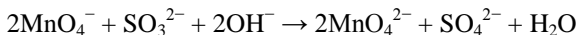
Чтобы уравнять реакцию, перед гидроксид-анионами следует поставить «2»:



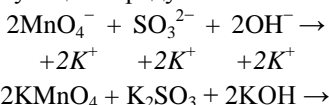
3) Составим электронный баланс *в щелочной среде* методом полуреакций:



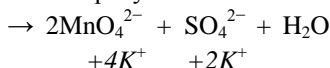
При сложении обеих частей и вычитании электронов общее уравнение примет вид:



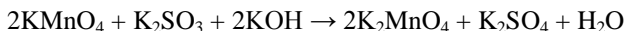
Далее следует добавлять противоионы в левую часть. Поскольку мы вольны выбирать щелочь, для удобства в качестве катионов возьмем уже присутствующие в реакции K^+ , а в качестве анионов – SO_4^{2-} . Добавляем катионы K^+ в соответствующем заряду анионов количестве в левой части:



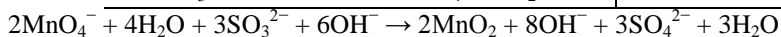
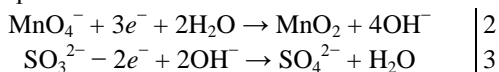
Добавляем 6 катионов K^+ в правую часть:



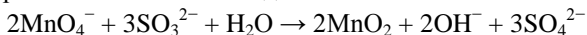
Лишних катионов не осталось. Объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



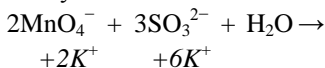
4) Составим электронный баланс *в нейтральной среде* методом полуреакций. Поскольку перманганат-ион восстанавливается с выделением OH^- , полуреакцию окисления сульфит-иона также записываем в «щелочном» варианте:



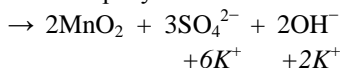
После взаимного уничтожения однородных частиц в ионной форме уравнение принимает конечный вид:



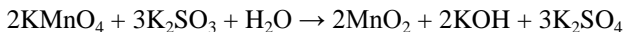
Добавляем катионы K^+ в левую часть:



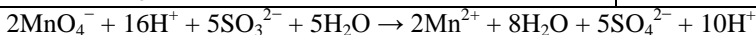
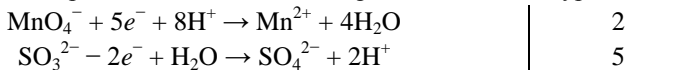
Добавляем 8 катионов K^+ в правую часть:



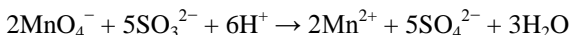
Лишних катионов не осталось. Объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



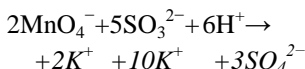
5) Составим электронный баланс в кислой среде методом полуреакций:



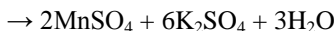
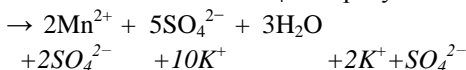
Убираем лишние слагаемые:



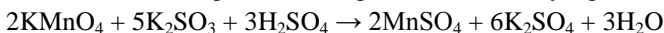
Добавляем катионы K^+ к анионам, а анионы SO_4^{2-} к катионам в левой части:



Добавляем 12 катионов K^+ и 3 аниона SO_4^{2-} в правую часть:



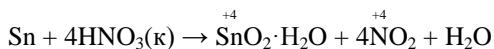
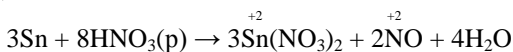
Объединяем обе части и переписываем реакцию в молекулярном виде:



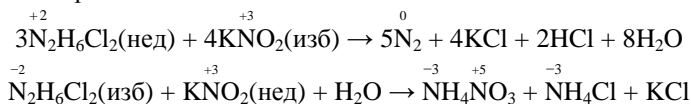
2.8.2. Влияние концентраций и соотношения реагентов. С увеличением концентрации реагента увеличивается потенциал. Например, разбавленная серная кислота неспособна окислить металлическую медь, в концентрированной реакция идет:



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:



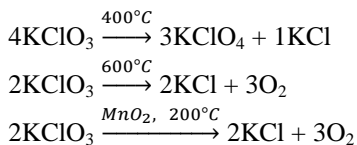
Если между собой реагируют соединения, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность и близкие по значению окислительно-восстановительных потенциалов, определяющую роль начинает играть соотношение реагентов:



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.

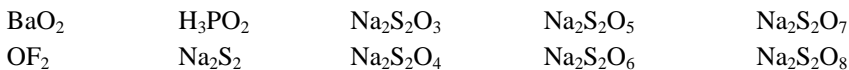
Повышение температуры приводит, во-первых, к ускорению процесса, а во-вторых, к образованию термодинамически более устойчивых форм. Характерным примером является растворение некоторых 3d-металлов в концентрированных кислотах. При комнатной температуре Cr, Mn, Fe, Co, Ni пассивируются концентрированной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



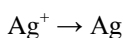
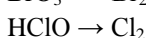
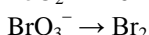
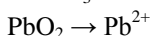
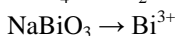
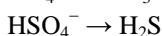
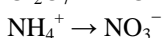
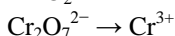
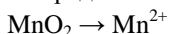
Задания:

2.1. Определите степени окисления всех атомов в соединениях:

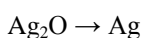
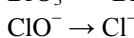
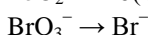
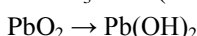
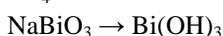
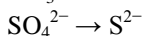
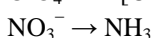
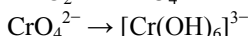
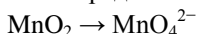


2.2. Составить уравнения полуреакций в различных средах:

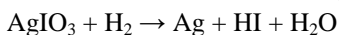
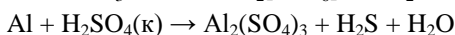
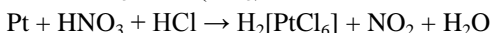
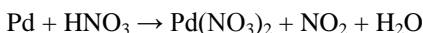
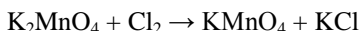
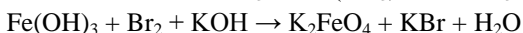
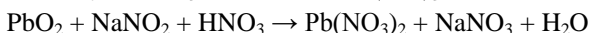
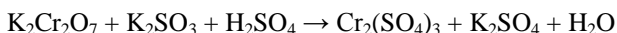
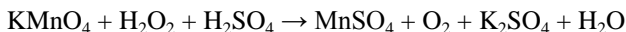
В кислой среде:



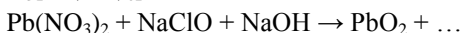
В щелочной среде:

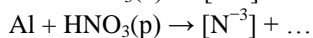
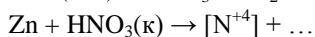
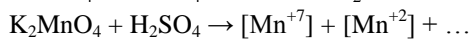
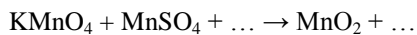


2.3. Расставить коэффициенты в уравнениях ОВР:

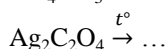
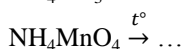
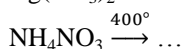
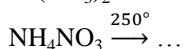
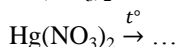
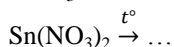
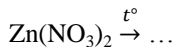
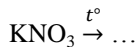


2.4. Закончить уравнения ОВР, расставить коэффициенты:





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

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: $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrS , Cr_2S_3 , 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) CrS и Cr_2S_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.

CrS – сульфид хрома(II), Cr_2S_3 – сульфид хрома(III).

Номенклатура IUPAC также допускает вместо указания степени окисления указывать стехиометрический состав в виде числовых приставок: Cr_2S_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:

O_3	NaH	HReO_4	$\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
S_8	SF_6	H_3AsO_4	$\text{Fr}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{La}(\text{OH})_3$
P_4	OsO_4	H_2FeO_4	$\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$	TiOH
- 3.6. Назвать по традиционной и русской номенклатурам соединения:

HBrO_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	CaHPO_4	$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$	Fe_3O_4
H_5IO_6	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	NaHSeO_3	$(\text{Cr}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$	Co_3O_4
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	CuCl_2	NH_4HF_2	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Pb_3O_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*.

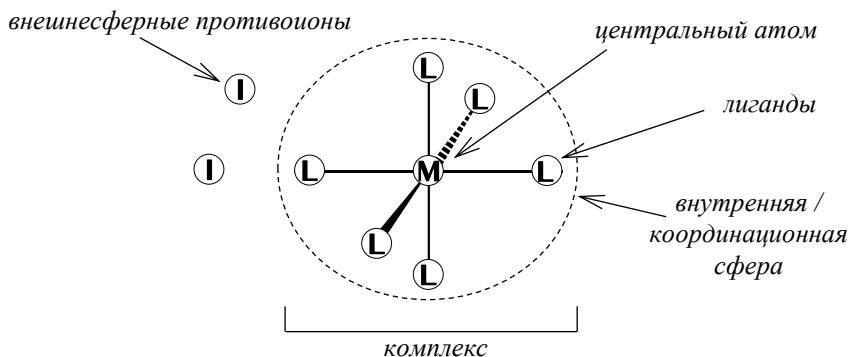


Рисунок 4.1. Структура координационного соединения.

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.

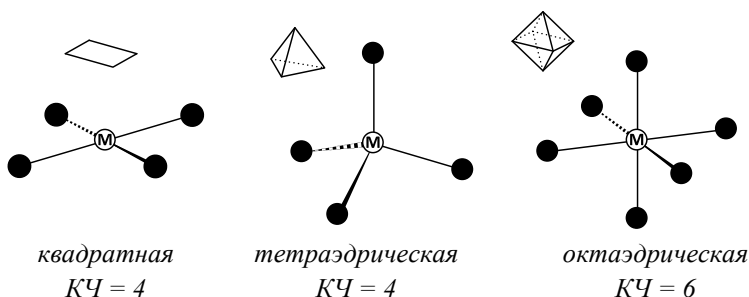


Рисунок 4.2. Некоторые типы координационных полиэдров

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.

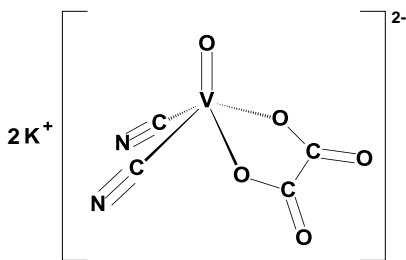


Рисунок 4.3. Структурная формула $K_2[VO(C_2O_4)(CN)_2]$

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:

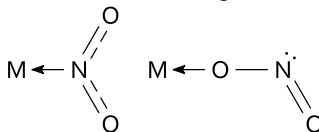


Рисунок 4.4. Способы координации нитрит-иона.

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):

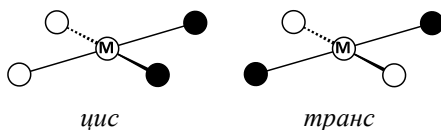


Рисунок 4.5. Геометрические изомеры в квадратных комплексах.

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*).

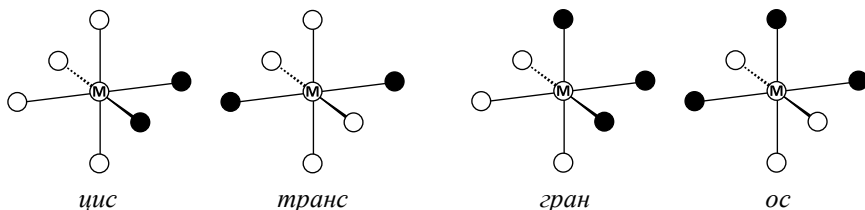


Рисунок 4.6. Геометрические изомеры в октаэдрических комплексах.

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 (Λ) и правую (Δ) формы:

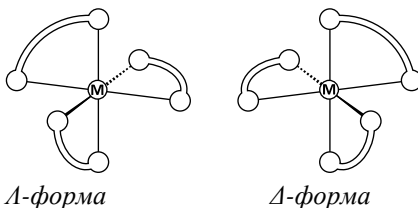
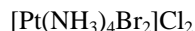
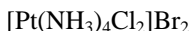
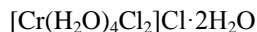


Рисунок 4.6. Оптические изомеры в октаэдрических комплексах.

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.

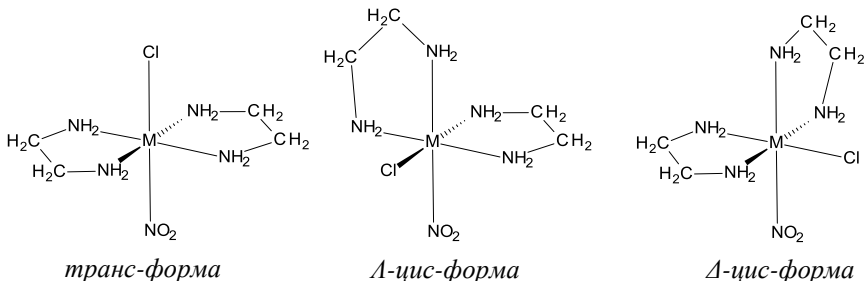
Платина находится в степени окисления «+4», для которой характерны октаэдрические комплексы (КЧ=6). Следовательно, она соединяется с шестью донорными атомами. Из них четыре всегда будут являться атомами N из этилендиамина, т.к. он нейтрален и не может находиться во внешней сфере.

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 $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{NO}_2)\text{Cl}$.

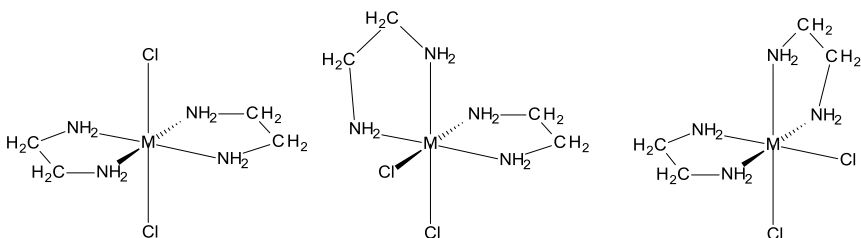
Изомерные формы каждого из них следует разбирать отдельно. Определим возможные варианты строения первой комплексной соли.

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.

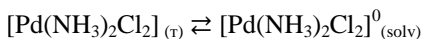
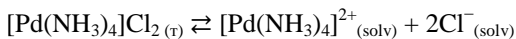
Итого, для комплексного соединения состава $\text{Pt}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}_3$ возможно $3 \times 2 + 3 = 6$ изомеров.

4.3. Образование и диссоциация комплексных соединений.

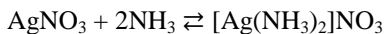
Важно четко различать два типа процессов диссоциации для комплексных соединений:

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

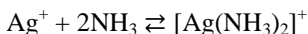
Рассмотрим первый случай. Комплексные соли при растворении *диссоциируют на комплексные ионы и противоионы*, как и простые соли-электролиты. Растворение же молекулярных комплексных соединений приводит к образованию сольватированных незаряженных частиц:



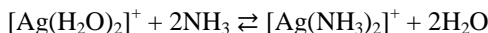
Образование и диссоциация комплексных частиц является *отдельным процессом* и имеет *ступенчатый характер*. Рассмотрим образование аммиачного комплекса серебра(I) в водном растворе его нитрата. В общем виде реакция выглядит следующим образом:



Теперь представим уравнение в ионном виде:

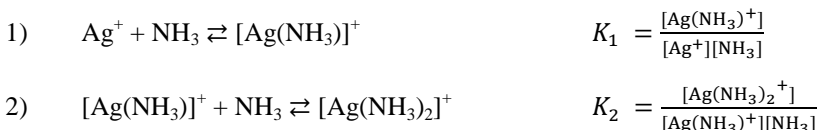


Строго говоря, данная реакция является *реакцией замещения лигандов*, т.к. катион серебра(I) в растворе уже находится в форме аквакомплекса $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, поэтому правильнее записать это равновесие, а также и стадии комплексообразования в виде:



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:

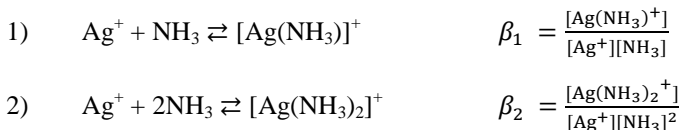


Константы K_1 и K_2 называются **ступенчатыми константами комплексообразования**.

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 β_i . Для моно- и диамминного комплексов серебра соответствующие равновесия записываются следующим образом:

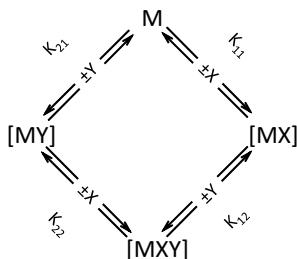


Очевидно, что $\beta_1 = K_1$. Кроме того, нетрудно вывести связь между β_2 и K_2 :

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

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

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

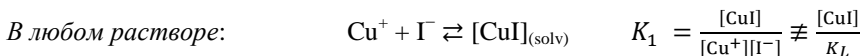
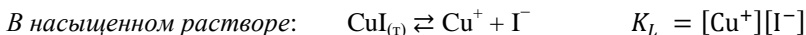
$$\beta_{MXY} = K_{11} \cdot K_{12} = 10 \cdot 100 = 1000$$

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 гескаакваникеля(II)
 - гидроксид тетраамминцинка(II)
 - хлорид бис(этилендиамин)оксалатокобальта(III)
 - трийодотриамминиридий(III)
 - дихлородиаминртуть(II)
 - дигидрат тетранитропалладата(II) гексаакважелеза(II)
 - гексахлороренат(IV) хлоропентаамминродия(III)