

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Автор-составитель
Кожина Л.Ф.

ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Учебно-методическое пособие для студентов направления
«Педагогическое образование» профиль «Химия»

Саратов, 2017

Автор-составитель: Кожина Л.Ф. Хром и его соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия». - Саратов, [Электронный ресурс], 2017. - 48с.

Учебно-методическое пособие «Хром и его соединения» составлено в соответствии с программой дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов, обучающихся по направлению «Педагогическое образование» и предназначено для студентов 2 курса Института химии СГУ.

Учебно-методическое пособие содержит сведения о хроме и его важнейших соединениях, способах их получения и свойствах. Приведено большое число уравнений химических реакций с участием хрома и его соединений; данные из истории изучения химии хрома и его соединений. Представлены сведения о применении соединений хрома и их токсичном действии на окружающую среду. Для проверки степени усвоения изучаемого материала предлагаются тестовые задания и задачи. В заключительной части пособия приведен перечень знаний и умений, которыми должны владеть студенты после изучения материала пособия.

Пособие может быть полезным и для студентов других направлений обучения. Данные, приведенные в пособии, пригодятся при выполнении лабораторной работы, подготовке к зачету и экзамену, а также при прохождении педагогической практики в школе.

Рекомендуют к печати
кафедра общей и неорганической химии

НМС Института химии СГУ

Рецензент
доцент кафедры общей и неорганической химии
к.х.н. Акмаева Т.А.

Содержание

Общая характеристика <i>d</i> -элементов	4
1. Простое вещество – хром.....	9
2. Соединения хрома (II).....	16
3. Соединения хрома (III)	19
4. Соединения хрома (VI).....	29
5. Биологическая роль хрома и его соединений	34
Задания для самостоятельной работы	35
Литература	48

Общая характеристика *d*-элементов

Как известно, при изучении свойств любого химического элемента используют знания, полученные обучающимися при освоении общих закономерностей дисциплины «Общая химия». При этом студенты повторяют и углубляют ранее изученный материал; приобретают и развивают навыки применения усвоенных знаний для изучения нового материала.

К *d*-блоку относятся 32 элемента Периодической системы. Они находятся в больших периодах таблицы Менделеева. У атомов IIIБ-группы появляется первый электрон на *d*-орбитали. В последующих Б-группах происходит постепенное заполнение *d*-подуровня до 10 электронов. Строение валентных оболочек атомов описывается общей формулой $(n-1)d^a ns^b$, где *a* (число электронов) = 1-10, *b* (число электронов) = 1-2. Все *d*-элементы являются металлами. ***d*-металлы** обладают некоторыми особенностями по сравнению с металлами главных подгрупп:

- они характеризуются внутренней застройкой *d*-орбиталей. Химические свойства этих элементов определяются участием в реакциях электронов *s*- и *d*-орбиталей;

- у *d*-элементов лишь небольшая часть валентных электронов делокализована по всему кристаллу (у щелочных и щелочноземельных металлов валентные электроны полностью отданы в коллективное пользование). Остальные *d*-электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. *d*-металлы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а ковалентно-металлической;

- для *d*-элементов характерен большой набор валентных состояний и соответственно, разнообразие степеней окисления. И как следствие этого, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в широких пределах.

- *d*-элементы склонны к комплексообразованию вследствие незаконченности *d*-подуровня и наличия близких по энергии вакантных *ns*- и *np*-уровней;

Особенностью элементов этих периодов является непропорционально медленное уменьшение атомного радиуса с возрастанием числа электронов (порядкового номера). Это объясняется *d*-сжатием вследствие проникновения электронов на предвнешний *d*-подуровень. В результате наблюдается незначительное изменение атомных и химических свойств элементов с увеличением атомного номера. С увеличением атомного номера в группах металлические свойства закономерно уменьшаются; возрастают значения величин энергии ионизации и электроотрицательности.

Так как *d*-металлы и их ионы имеют неспаренные электроны, способные при поглощении световой энергии переходить из основных энергетических уровней и подуровней на более высокие уровни (в возбужденное состояние), то большинство ионов и их соединений окрашены.

Свойства *d*-элементов разных групп

Характеристики элементов	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ			IB	IIБ
	Sc, Y, La	Ti, Zr, Hf	V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt	Cu, Ag, Au	Zn, Cd, Hg
Орбитальный радиус атома, пм	169	159	159	152	139	141	136	-	129	118
Степени окисления	+3	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+2
		+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+2	
		+4	+4	+4	+4	+6		+4	+3	
			+5	+6	+6	+7				
Энергия ионизации (E, кДж/моль)	600	660	664	685	700	710	720	805	730	870
Координационные числа	4, 6, 8	4, 6, 7, 8	4, 6, 7, 8	4, 6, 8, 9	4, 6, 7, 8	4, 5, 6	4, 6	5, 6	2, 3, 4	4, 6

Комплексообразование повышает восстановительные свойства металлов и уменьшает окислительные свойства ионов металлов. Для получения информации о комплексах с различными лигандами следует обращаться к специальным таблицам, в которых приведены значения стандартных потенциалов комплексных частиц. Способность к комплексообразованию зависит от природы металла и наличия вакантных орбиталей у его иона и растет с увеличением заряда иона и уменьшением его радиуса. Склонность к комплексообразованию в наибольшей степени выражена у ионов переходных металлов, особенно *d*-элементов VIII, I и II группы.

Более 1/3 всех микроэлементов организма составляют *d*-элементы. В организмах они существуют в виде комплексных соединений или гидратированных ионов со средним временем обмена (жизни) гидратной оболочки от 10^{-1} до до 10^{-10} с. Поэтому можно утверждать, что «свободные» ионы металлов в организме не существуют: это либо их гидраты, либо продукты гидролиза. В биохимических реакциях *d*-элементы наиболее часто проявляют себя как металлы-комплексообразователи. Лигандами при этом выступают биологически активные вещества, как правило, органического характера или анионы неорганических кислот.

Увеличение уровня промышленного производства и связанное с ним загрязнение окружающей среды привело к резкому росту числа отравлений ионами тяжелых металлов. Токсичность переходных и тяжелых металлов обусловлена их способностью участвовать в комплексообразовании. Полагают, что избыточное количество катионов металлов приводит к замещению ими других катионов в активных центрах ферментов. Для того, чтобы выполнять функции антидотов (веществ, которые применяют при выведении ионов тяжелых металлов), используют комплексоны, образующие комплексные соединения хелатного типа с катионами-токсикантами. Они должны отвечать ряду требований:

- они должны быть нетоксичны;

- комплексоны не должны подвергаться разложению или какому-либо изменению в биологической среде;
- их антидотное действие зависит от прочности образующегося металло-комплекса, что определяется величиной константы устойчивости;
- эффективность комплексонов в отношении токсичных металлов зависит не только от стабильности образуемого комплекса металл-хелат, но и от прочности связи извлекаемого металла с биокомплексами организма;
- образуемые комплексы металл-хелаты должны быть растворимы в биологических жидкостях, что способствует их выведению с уриной из организма человека.

В связи с тем, что хром, как d-элемент способен проявлять различные степени окисления, он образует соединения, резко отличающиеся по кислотно-основным свойствам. Свойства оксидов и гидроксидов зависят от степени окисления образующего их d-элемента. По мере повышения степени окисления d-элемента ослабевает основной характер их соединений и усиливается кислотный характер. В степени окисления +2 соединения хрома проявляют преимущественно основной характер, в промежуточной степени окисления - амфотерный характер и в высшей степени - кислотный характер.

Общая закономерность взаимосвязи между величиной степени окисления атома и окислительно-восстановительными свойствами: вещество, в которых элемент проявляет минимальную степень окисления может только отдавать электроны, проявляя восстановительные свойства; в промежуточной степени окисления - проявляет в химических реакциях окислительно-восстановительную двойственность; в максимальной степени окисления - проявляет свойства окислителя. Т.е. чем выше степень окисления хрома, тем сильнее выражены окислительные свойства соединений хрома.

Сила окислителя и восстановителя количественно характеризуется величиной окислительно-восстановительного потенциала E^0 . Их стандартные величины, измеренные при 25°C в растворах с активностями (концентрациями) всех компонентов, равными 1 моль/л, приводятся как

справочные данные. Потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный по отношению к водородному электроду, называется *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом* (E°).

Чем выше алгебраическая величина стандартного потенциала, тем сильнее данное вещество как окислитель

Электронные уравнения отражают процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя. В электронном уравнении на основании изменения степени окисления элемента необходимо указать количество участвующих в процессе электронов и направление их перехода. При этом необходимо учитывать:

– отдача электронов приводит к повышению степени окисления элемента;

– отдача электронов нейтральным атомом приводит к возникновению положительной степени окисления;

– присоединение электронов приводит к понижению степени окисления элемента;

– присоединение электронов нейтральным атомом приводит к возникновению отрицательной степени окисления.

Напомним, составление уравнения окислительно-восстановительной реакции осуществляют с помощью широко применяемого *метода электронного баланса*.

Основное правило метода электронного баланса:

число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем

1. Простое вещество – хром

Хром находится в VI группе в побочной подгруппе периодической системы элементов. От греческого «*χρομα*» – цвет, краска; название дано по яркой разнообразной окраске соединений.

Знаете ли Вы?

Хром открыт Н.Л. Вокленом в 1797 г. при прокаливании зеленого оксида Cr_2O_3 с углем, оксид Cr_2O_3 был получен разложением «сибирского красного свинца» - минерала крокоит $PbCrO_4$

Знаете ли Вы?

Независимо от Воклена в 1798 г. хром был открыт в том же минерале немецким химиком М.Г. Клапротом

Порядковый номер элемента – 24. Строение электронной оболочки атома хрома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Для данного элемента наблюдается явление «провала» электрона, обусловленное образование более устойчивой электронной конфигурации.

Валентными являются электроны, находящиеся на внешней 4s- и предвнешней 3d-орбиталях. Все валентные электроны являются неспаренными, хром обладает парамагнитными свойствами. Во всех соединениях хром проявляет только положительные степени окисления от +2 до +6, наиболее устойчивыми из которых являются +3 и +6.

Взаимосвязь между степенью окисления хрома и свойствами соединений хрома

Степень окисления	Соединения	Свойства окислительно-восстановительные / кислотнo-основные
0	Cr, $[Cr(CO)_6]$	Восстановительные свойства

+2	CrO, Cr(OH) ₂ , CrSO ₄ , CrCl ₂	Окислительно-восстановительная двойственность с преобладанием восстановительных свойств/основные свойства оксида и гидроксида
+3	Cr ₂ O ₃ , Cr(OH) ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ , CrCl ₃ Na ₃ [Cr(OH) ₆],	Окислительно-восстановительная двойственность/амфотерность оксида и гидроксида
+6	CrO ₃ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇	Окислительные свойства/кислотные свойства оксида и гидроксида

Соединения хрома обладают разнообразной окраской, что обусловлено природой элемента хрома.



Для химических окислительно-восстановительных процессов с участием соединения хрома характерны следующие полуреакции и соответствующие им потенциалы:

$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}^0$	$E^0 = - 0,913 \text{ В}$
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}^0$	$E^0 = - 0,744 \text{ В}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{+2}$	$E^0 = - 0,407 \text{ В}$
$(\text{CrO}_4)^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	$E^0 = - 0,13 \text{ В}$
$(\text{CrO}_4)^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 0,95 \text{ В}$

$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,33 \text{ В}$
$(\text{CrO}_4)^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,477 \text{ В}$
$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Cr}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,188 \text{ В}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$	$E^0 = -1,057 \text{ В}$
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^0 = -1,280 \text{ В}$

Сила окислителя и восстановителя характеризуется величиной стандартного восстановительного потенциала:

Чем меньше алгебраическая величина стандартного восстановительного потенциала, тем сильнее выражены восстановительные свойства вещества

Окислительно-восстановительный потенциал полуреакции с участием комплексного иона зависит от природы лигандов, составляющих координационную сферу. Чем сильнее лиганд, образующий комплексное соединение, тем меньше величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала и тем ярче проявляются восстановительные свойства вещества

По содержанию в природе хром 19-й по химической распространенности элемент, 10-й среди металлов. Встречается только в виде соединений. Содержание хрома в земной коре составляет 0,035% (масс.), в воде морей и океанов – $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Известно более 40 хромсодержащих минералов, наиболее распространенные из них *хромшпинели*, основой которых является хромат FeCr_2O_4 , *крокоит* PbCrO_4 , *волкоскоит* $\text{Cr}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *уваровит* $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, *вокеленит* $\text{Pb}_2\text{Cu}[\text{CrO}_4]\text{PO}_4$, *феникохроит* $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$.

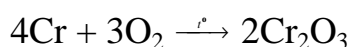
Хром – серый, с голубоватым оттенком, очень твердый, ковкий, блестящий, поверхность покрыта очень тонкой оксидной пленкой, тугоплавкий металл ($t_{\text{пл.}} = 1890 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 2680 \text{ }^\circ\text{C}$). На твердость и хрупкость

хрома сильно влияют примеси. Чистый (с малым содержанием примесей) хром мягок и пластичен, с большим содержанием примесей – с трудом поддается прокату.

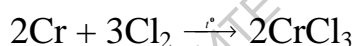
По электроотрицательности (1,56) хром занимает промежуточное положение между типичными металлами и типичными неметаллами.

При нагревании хром проявляет свойства довольно активного металла, что соответствует его положению в электрохимическом ряду напряжений.

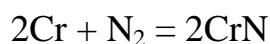
Тонкоизмельченный хром интенсивно горит в токе кислорода. На воздухе реакция с кислородом происходит лишь на поверхности металла:



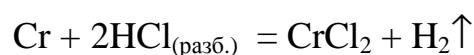
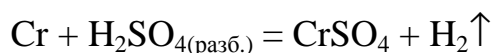
Хром не взаимодействует с водородом, но поглощает его в больших количествах. При нагревании взаимодействует с галогенами и серой, образуя ионные соединения:



При температуре ~ 1000 °С реагирует с азотом, углеродом, кремнием с образованием тугоплавких инертных веществ нестехиометрического состава, по твердости сравнимых с алмазом:



В ряду напряжений хром стоит левее водорода, легко растворяется в кислотах-неокислителях с выделением водорода и образованием солей хрома со степенью окисления +2:

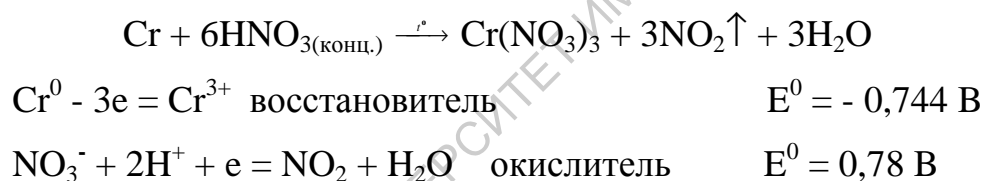


ЭДС реакции составляет + 0,913 В, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

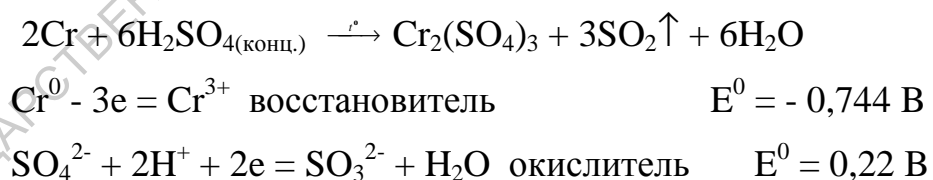
Знаете ли Вы?

Взаимодействие хрома с хлороводородной кислотой первым описал в 1797 году французский химик Луи Никола Воклен.

Концентрированные серная, азотная, хлорная и фосфорная кислоты *пассивируют* хром. Пассивный хром очень устойчив. Пассивацию частично можно снять сильным нагреванием, после чего хром начинает медленно растворяться в кипящих концентрированных азотной и серной кислотах, “царской водке”:

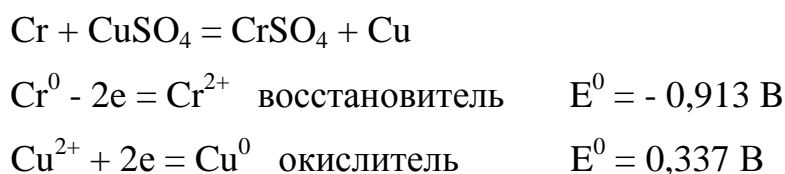


ЭДС реакции рассчитывается как разность между потенциалом окислителя и восстановителя, $0,78 - (-0,744) = 1,524 \text{ В} > 0$, возможно самопроизвольное протекание взаимодействия в стандартных условиях.

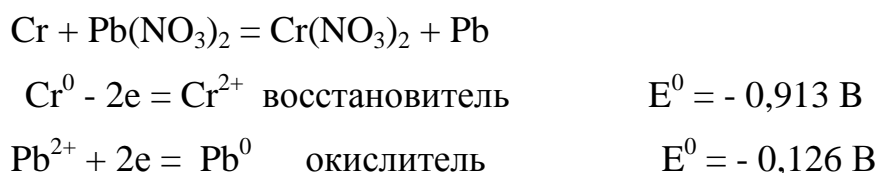


ЭДС реакции: $0,22 - (-0,744) = 0,964 \text{ В} > 0$, самопроизвольное протекание взаимодействия возможно в стандартных условиях.

Хром вытесняет малоактивные металлы из водных растворов солей, например:

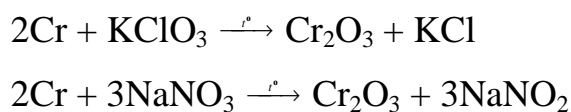


ЭДС реакции > 0 , реакция происходит самопроизвольно в стандартных условиях.



ЭДС реакции >0 , реакция происходит самопроизвольно в стандартных условиях.

Хром, как восстановитель, в расплаве взаимодействует с кислородсодержащими солями, обладающими сильными окислительными свойствами:



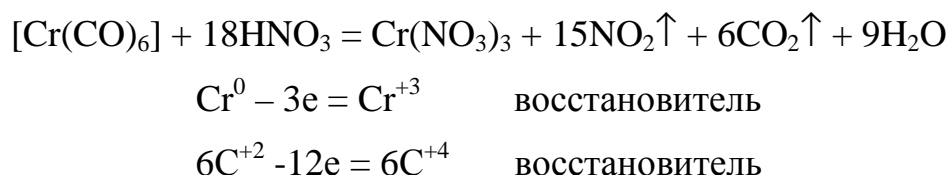
Водные растворы *щелочей* на хром *не действуют*.

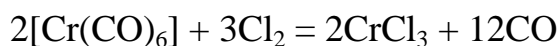
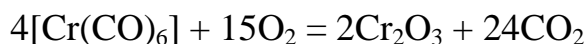
Для хрома характерна способность к образованию комплексов. В нулевой степени окисления (Cr^0) получен гексакарбонилхром состава $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Координационное число в соответствии с правилом *Сиджвика* равно 6: при образовании комплексных соединений образуется устойчивая 18-электронная оболочка. Атом хрома предоставляет для образования химической связи 6 электронов; до 18 электронов не достает $(18 - 6) 12$ электронов, их предоставляют 6 молекул лигандов, каждый лиганд по одной неподеленной электронной паре. Под воздействием сильного лиганда происходит спаривание электронов атома хрома, тип гибридизации атомных орбиталей хрома d^2sp^3 . Строение октаэдрическое. Магнитными свойствами не обладает.

Гексакарбонилхром термически неустойчив:



Карбонил хрома не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, водным раствором аммиака. *Разлагается* концентрированной азотной кислотой, окисляется хлором, кислородом при нагревании:

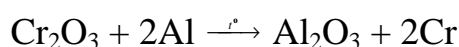




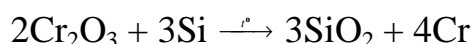
Другим интересным соединением со степенью окисления хрома 0, является дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, который относится к металлоорганическим соединениям (наличие связи Cr – C) и имеет строение сэндвича: хром находится между плоскими молекулами бензола.

Способы получения хрома:

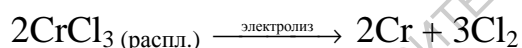
– алюминотермический:



– силикотермический:

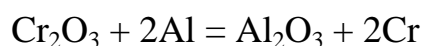
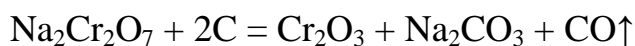
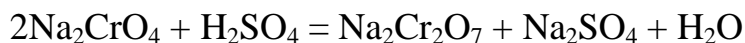
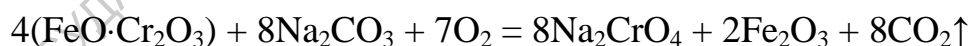


– электролитический:

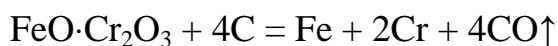


Основным сырьем для получения хрома и его соединений служит природный *хромистый железняк (хромит)* $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, залежи которого имеются в Казахстане и на Урале. В Сибири встречается более редкий минерал PbCrO_4 - *красная свинцовая руда*. Залежи хромистых руд имеются в Новой Каледонии, Индии, Зимбабве.

Для получения хрома из хромита используют следующие процессы:



Важнейшим потребителем хрома является металлургическая промышленность, где он **используется** при выработке различных специальных сортов стали. Поэтому обычно из руд выплавляют не чистый металл, а сплав с железом - феррохром:

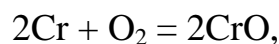


Мировое производство хрома превышает 700 тыс. т в год.

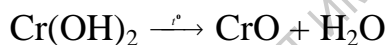
Введение в состав сталей нескольких процентов хрома существенно улучшает их качество. Такие стали обладают высокой твердостью и почти не ржавеют. Хром используется также для покрытий металлических изделий, поверхность которых должна оказывать сопротивление износу. Поверхностная оксидная пленка является причиной инертности хрома при обычной температуре, благодаря чему этот металл не подвергается атмосферной коррозии.

2. Соединения хрома(II)

Оксид хрома (II) CrO – твердое черное вещество, нерастворимое в H₂O, получают при медленном окислении хрома, растворенного в ртути:



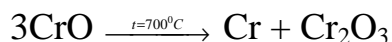
либо при дегидратации Cr(OH)₂ в *восстановительной* атмосфере



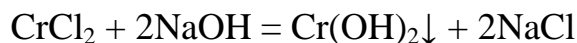
или при термическом разложении карбонила в инертной среде:



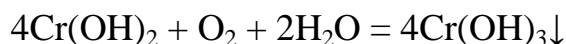
CrO – типичный **основный** оксид, неустойчив. Легко окисляется при небольшом нагревании до Cr₂O₃; при более высоких температурах диспропорционирует:



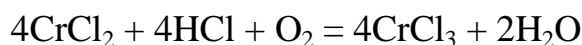
Cr(OH)₂ – *гидроксид хрома (II)*, твердое желтое вещество, нерастворимое в воде и в растворах щелочей. ПР = 2,0·10⁻²⁰. Проявляет слабые основные свойства, величина K_д составляет приблизительно 10⁻⁷. Гидроксид хрома (II) получают обменными реакциями из солей хрома (II) в отсутствие кислорода:



Проявляет **восстановительные** свойства и легко окисляется кислородом воздуха с образованием гидроксида хрома (III) зеленого цвета:

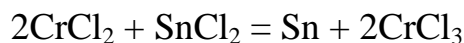


Соли хрома (II) – сильные восстановители, легко окисляются до солей хрома (III):



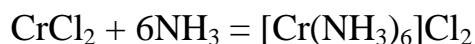


ЭДС реакции >0, реакция происходит самопроизвольно в стандартных условиях.



ЭДС реакции >0, реакция происходит самопроизвольно в стандартных условиях.

С аммиаком соли Cr^{2+} образуют **комплексные соли** ← аммиакаты:



Хлорид гексаамминхрома (II) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ обладает окраской, т.к. 3d – подуровень заполнен не полностью (электронная конфигурация Cr^{+2} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^0$), имеется возможность d-d электронного перехода.

Используя окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием комплексных соединений, можно расширить круг задач по анализу химических систем.

Пример. Будет ли происходить взаимодействие в системе

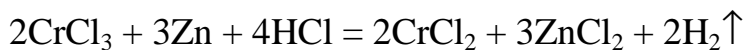


с образованием продукта реакции $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$?

***Решение.** Лиганд CN является более сильным лигандом, чем аммиак. В цианидном комплексе химическая связь между лигандом и ионом-комплексообразователем более прочная, чем связь в аммиачном комплексе. Равновесие в растворе всегда смещено в сторону образования более слабого лиганда, т.к. комплексный ион $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ является более слабым электролитом. Происходит реакция конкурирующего комплексообразования.*

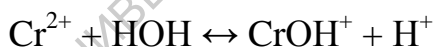
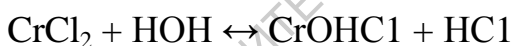
Комплексообразование хрома (II) осложняется процессами окисления до хрома (III), т.к. комплексные соединения (III) более устойчивы. Кроме того, ион хрома (II) имеет малый заряд и большой размер, что обуславливает слабые комплексообразующие свойства.

Соли хрома (II) можно получить восстановлением растворов солей хрома (III) или хрома (VI) в инертной атмосфере:



***** Рассмотренный пример поможет Вам при выполнении лабораторной работы.**

Растворимые соли хрома (II) подвергаются гидролизу по катиону, например, хлорид хрома:



Константа гидролиза по первой стадии рассчитывается

$K(\text{H}_2\text{O}) / K(\text{Cr}(\text{OH})_2) = 10^{-14} / 10^{-7} = 10^{-7}$. Гидролиз протекает в незначительной степени.

Катион хрома (II) в водном растворе существует в виде частиц $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Комплексообразователь Cr^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^4 4s^0$, 3d-подуровень содержит 4 неспаренных электрона, водные растворы обладают окраской (небесно-голубой цвет), т.к. на d-подуровне имеется возможность электронных переходов.

Одним из наиболее устойчивых соединений хрома (II) является его ацетат $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ красного цвета. Ацетат хрома представляет собой димеризованный гидрат $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$, в котором по данным рентгеноструктурного анализа имеется связь Cr – Cr.

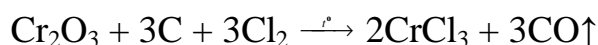
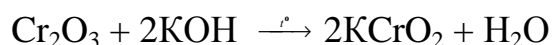
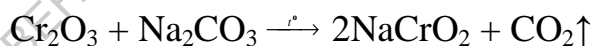
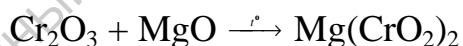
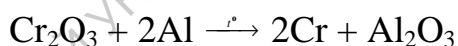
3. Соединения хрома(III)

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 - темно-зеленый порошок, используется для изготовления краски “хромовая зеленая”, обладающей термо- и влагоустойчивостью.

Знаете ли Вы?

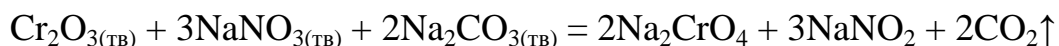
Триоксид хрома впервые получил российский химик и ботаник Юлий Федорович Фрише в 1840 году, позднее это соединение изучали немецкие химики Р. Бёттегер и М. Траубе.

Cr_2O_3 – типичный амфотерный оксид. Инертное вещество, нерастворимое в воде и кислотах. В порошкообразном виде реагирует с сильными кислотами и сильными щелочами, в кристаллическом виде – химически инертное вещество. К наиболее практически важным реакциям относятся следующие:

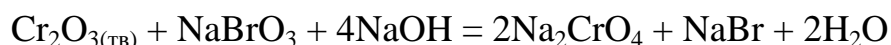


Образующиеся при сплавлении с оксидами и карбонатами активных металлов метахромиты являются производными метахромистой кислоты $HCrO_2$.

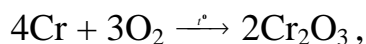
В растворимое состояние Cr_2O_3 переходит при сплавлении с окислителями в щелочной среде:



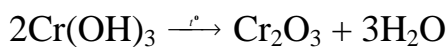
При кипячении суспензии Cr_2O_3 со щелочным раствором бромата происходит переход в хроматы:



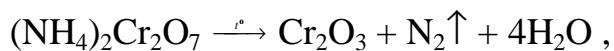
Оксид хрома (III) образуется при окислении хрома:



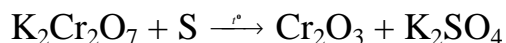
при разложении гидроксида хрома (III)



или дихромата аммония:



либо при восстановлении дихроматов углеродом или серой:



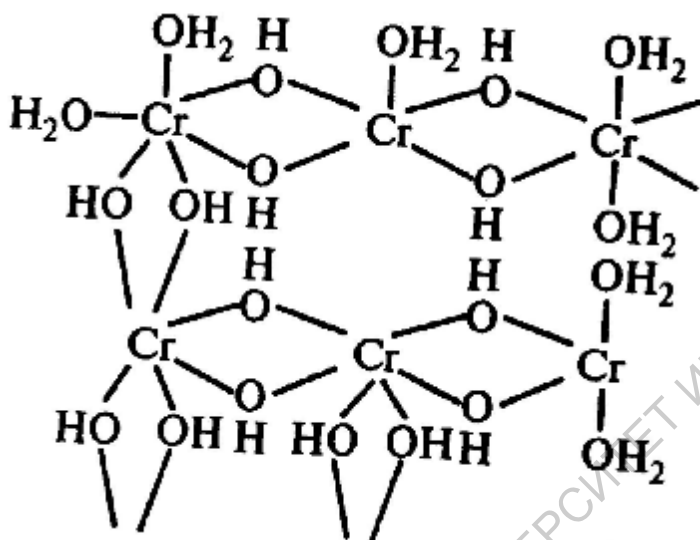
**Химический вулкан –
разложение бихромата аммония**

Знаете ли Вы?

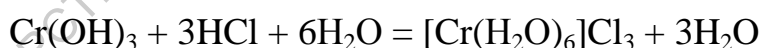
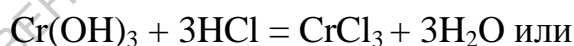
В органическом синтезе оксид хрома (III) используют в качестве катализатора при дегидрировании алканов; при получении бензола и его гомологов каталитическим дегидрированием циклогексана и его производных; при одновременной циклизации и дегидрировании линейных алканов.

Гидроксид хрома (III) – $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) соединение переменного состава, многоядерный слоистый полимер, в котором роль лигандов играют гидроксогруппы OH^- и молекулы H_2O , а роль мостиков – OH -группы. Его

состав и структура зависят от условий получения. При хранении и в процессе нагревания происходит замена связей Cr – OH - Cr на Cr – O - Cr и соединение теряет химическую активность. Такой процесс называют «старением» осадка. Аналогичное строение и свойства имеют все студенистые (слизистые) гидроксиды.



Свежеосажденный гидроксид Cr(OH)₃ обладает **амфотерными** свойствами, растворяется как в кислотах с образованием аквакомплекса:




так и в щелочах с образованием гидроксокомплекса:



гексагидроксохромат(III) калия



Эти процессы растворения вызывают разрыв связей в слоистом полимере.

 **Проверь себя...** Укажите, что происходит при сливании водных растворов сульфата хрома (III) и гидрата аммиака.

Хлорид гексааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зелено-фиолетовую окраску. На d-подуровне металла-комплексообразователя имеются вакантные места, катион-комплексообразователь находится в степени окисления +3, электронная конфигурация $3d^34s^0$, существует возможность электронного перехода.

Данное соединение способно к образованию гидратных изомеров.

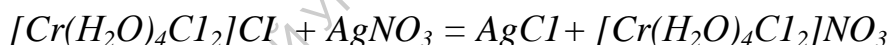
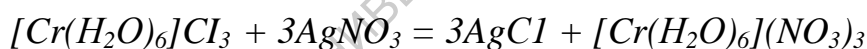
Пример. Напишите их координационные формулы, учитывая, что в растворе первого соединения на осаждение Cl^- - иона из 1 моль затрачивается 3 моля AgNO_3 , а для второго – 1 моль AgNO_3 .

Решение: Указание на количество хлорид-ионов, которое взаимодействует с нитратом серебра, позволяет записать формулы гидратных изомеров

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - хлорид гексааквахрома(III)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - хлорид тетрадихлорохрома(III)

и реакции их взаимодействия с нитратом серебра:



Изомеры соединения $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, обладают различной окраской в зависимости от числа ионов хлора во внутренней сфере комплексного соединения:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - хлорид гексааквахрома(III) - фиолетовый цвет;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - хлорид тетрадихлорохрома(III)- темно-зеленая окраска;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ - хлорид пентааквахлорохрома(III) – светло-зеленая модификация.

Гексагидроксохромат (III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ устойчив в щелочной среде, диссоциирует с разрывом связи между внешней и внутренней сферой:



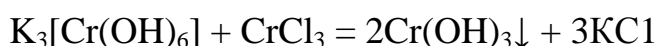
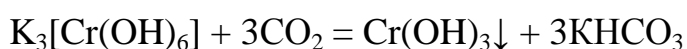
Комплексная частица проявляет свойства слабого электролита,

$$K_{\text{уст}}([\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}) = 10^{14}.$$

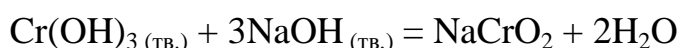
Рассмотрим строение комплексного иона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, используя метод валентных связей и теорию кристаллического поля. Металл-комплексообразователь находится в степени окисления +3, электронная конфигурация $3d^34s^0$, имеет 3 неспаренных электрона на 3d –подуровне. Спаривания электронов в соответствии с правилом Хунда и под влиянием слабого лиганда гидроксо-иона не происходит, в образовании 6 связей по донорно-акцепторному механизму принимают участие 2 вакантные 3d-орбитали, одна 4s и три 4p-орбитали. При образовании октаэдрического комплекса осуществляется тип гибридизации d^2sp^3 . В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид t_{2g}^3 , число неспаренных электронов равно 3. Магнитный момент равен $\sqrt{n(n+2)} = 3,88$ мБ.

Чем больше величина константы устойчивости комплекса, тем слабее сила электролита, больше прочность химической связи между ионом комплексообразователем и лигандами

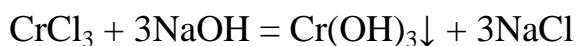
Гексагидроксохромат (III) калия легко разрушается при взаимодействии с растворами, имеющими кислотную среду:



При сплавлении с твердыми щелочами образует метакромиты:



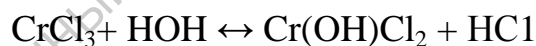
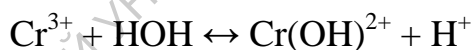
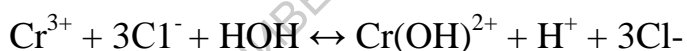
Гидроксид хрома (III) образуется при осторожном (по каплям) добавлении щелочей к раствору солей хрома(III):



Необходимо соблюдать именно такой порядок взаимодействия растворов исходных реагентов.

Полученный осадок окрашен в серо-зеленый цвет, $\text{PP}(\text{Cr(OH)}_3) = 7,4 \cdot 10^{-31}$. Проявляет слабые основные свойства, $K^3_{\text{д}} = 1,02 \cdot 10^{-10}$. В твердом состоянии гидроксид хрома (III) имеет переменный состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Теряя молекулу воды, Cr(OH)_3 превращается в метагидроксид CrO(OH) .

Основные и особенно кислотные свойства гидроксида хрома (III) выражены слабо. Поэтому соли хрома (III) подвержены в растворах значительному гидролизу по катиону: рассмотрим в качестве примера процесс гидролиза хлорида хрома - соль CrCl_3 образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз по 1 стадии определяет среду раствора – кислотную.




$K_{\text{г}} = K(\text{H}_2\text{O}) / K_3\text{Cr(OH)}_3 = 10^{-14} / 1,02 \cdot 10^{-10} = 0,98 \cdot 10^{-4}$. Соли хрома (III)

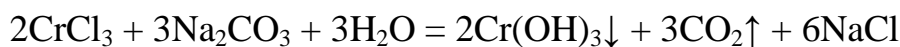
подвергаются гидролизу в большей степени, чем соли хрома (II), т.к. они образованы более слабым основанием.

Соли Cr^{3+} с анионами слабых, летучих кислот в водных растворах не существуют, т.к. подвергаются необратимому гидролизу:



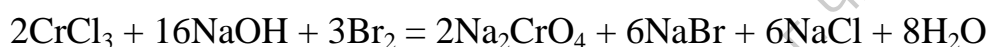
 **Проверь себя...** Каким способом можно получить сульфид хрома Cr_2S_3 ? Напишите уравнение реакции и укажите условия проведения химического процесса.

При сливании растворов хлорида хрома (III) и карбоната натрия происходит образование гидроксида хрома (III) и выделение углекислого газа:

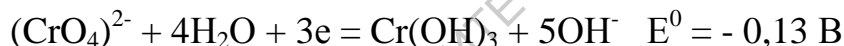


Хром (III) образует нерастворимые соли: ортофосфат $\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, оксалат $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, цианид $\text{Cr}(\text{CN})_3$.

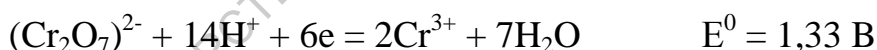
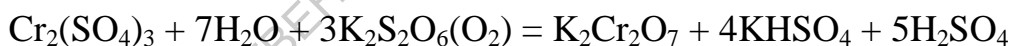
Соединения хрома (III) обладают **окислительно-восстановительной двойственностью**. В щелочной среде легко переходят в присутствии окислителей в соединения хрома (VI):



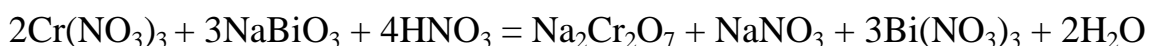
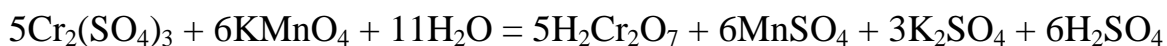
Для проведения такого процесса используют окислители, потенциал которых больше, чем $-0,13$ В, в соответствии с полуреакцией:



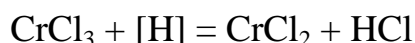
В кислой среде окислять соединения хрома (III) приходится более сильными окислителями, у которых величина потенциала больше $1,33$ В (реакцию проводят в **сильно кислой** среде при добавлении катализатора нитрата серебра AgNO_3):



При использовании в качестве окислителя перманганата калия имеются некоторые особенности осуществления реакции: **нельзя** вводить избыток перманганата калия; среда раствора должна быть **сильно кислой**; содержимое пробирки нагревают на водяной бане.



Очень сильными восстановителями, например, атомарным водородом, соли хрома (III) могут быть восстановлены до соединений хрома (II):



Атомарный водород образуется при осуществлении реакции следующим образом: в пробирку помещают гранулированный цинк, наливают 10-20% раствор соли хрома и соляной кислоты (конц) в соотношении 3:1 по объему. Закрывают пробкой с клапаном Бунзена.

Знаете ли Вы?

Восстановление соединений хрома (III) в 1844 г. осуществил Э. Мелькюр Пелиго, изучение этого процесса осуществил французский химик А.Муассану.

Хром (III) является одним из самых сильных комплексообразователей среди элементов Периодической системы. Этому способствует малый размер и эффективный заряд иона Cr^{3+} . Хром (III) способен образовывать комплексные соединения практически со всеми известными лигандами.

Причиной неполного осаждения аммиаком гидроксида хрома (III) является образование комплексного аммиакатов переменного состава из водных растворов солей: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{3+}$. Растворы, содержащие комплексной частицы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, имеют малиновый цвет.

В образовании комплексной частицы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ принимает участие сильный лиганд, под влиянием этого лиганда не происходит спаривание электронов на d-подуровне металла-комплексообразователя ($\text{Cr}^{3+} 3d^3 4s^0$). Электроны распределяются в соответствии с правилом Хунда. Электронная конфигурация d-подуровня в сильном октаэдрическом поле лигандов имеет вид t^3_{2g} , число неспаренных электронов равно 3. ЭСКП в этом случае равно $-12D_q$ (Более подробно в учебно-методическом пособии для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». «Комплексные соединения в неорганической химии. Часть 2. Строение

комплексных соединений». Кожина Л.Ф. Косырева И.В. Крылатова Я.Г. Электронный ресурс. 2017. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1824.pdf.

Рассмотрим строение комплексной частицы $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Атом-комплексообразователь Cr^{3+} , электронная конфигурация $3d^3 4s^0$. Оксалат-ион является бидентатным лигандом, при комплексообразовании образуется 6 связей по донорно-акцепторному механизму, в образовании химических связей принимают участие вакантные 3d-орбитали МВС) и независимо от силы поля лиганда (ТКП) конфигурация d-подуровня характеризуется наличием трех неспаренных электронов t_{2g}^3 . Комплексная частица является инертной.

Пример. Для иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ энергия расщепления равна 167,2 кДж/моль. Какова окраска соединений хрома (III) в водных растворах?

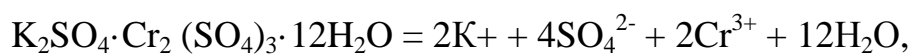
Решение:

Для определения длины волны максимума поглощения используем формулу $I = N_A \cdot h \cdot \nu / E = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8 / 167200 = 0,713 \cdot 10^{-6} \text{ (м)} = 713 \text{ (нм)}$
В соответствии с данными приведенной таблицы

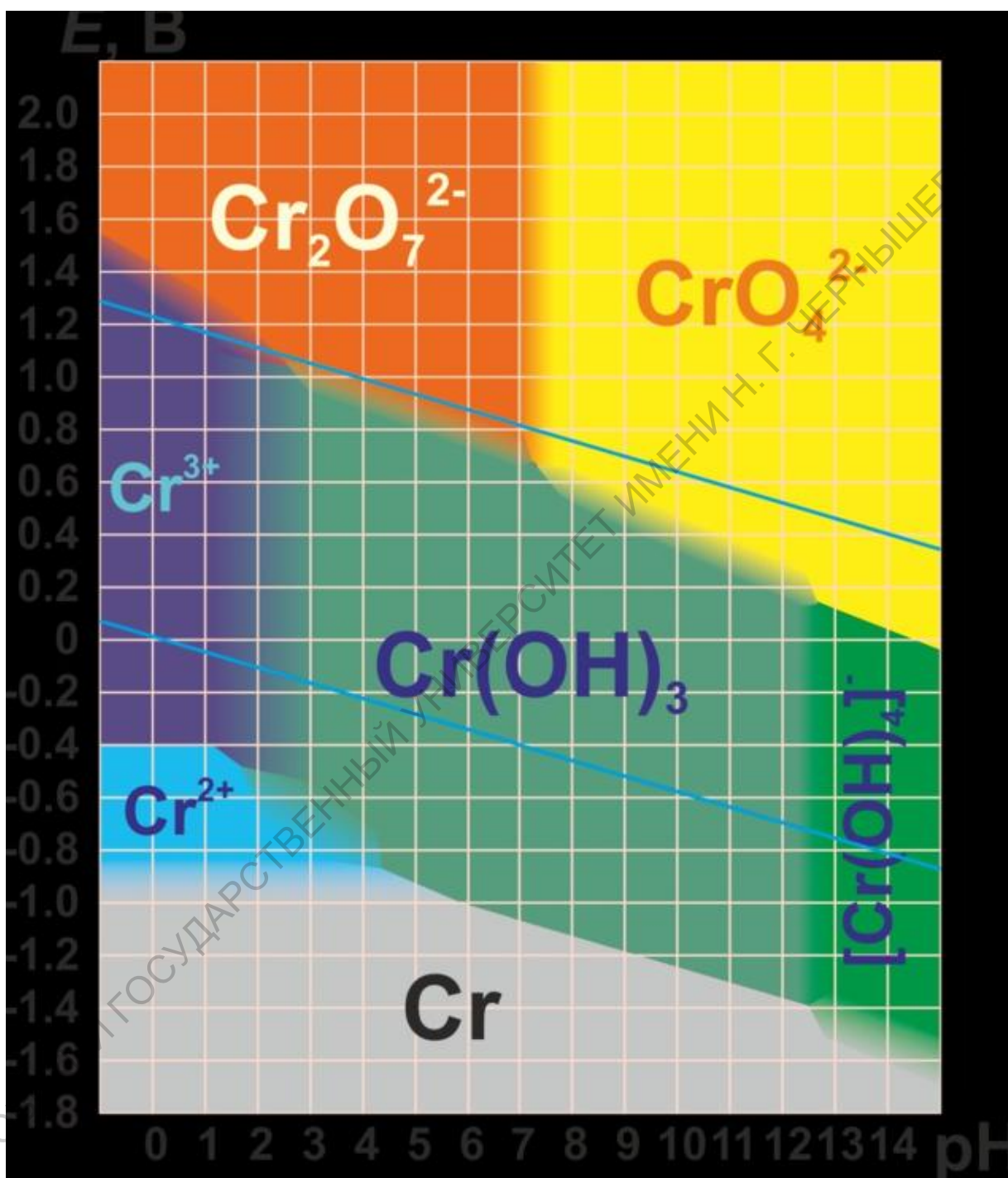
Длина волны, нм	Спектральный (поглощаемый) цвет	Окраска вещества (дополнительный цвет)
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зеленый	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Сине-зеленый
730-760	Пурпурный	Зеленый

окраска соединений хрома (III) в водных растворах сине-зеленая.

Для хрома (III) характерно образование двойных сульфатов: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В водных растворах они диссоциируют в одну стадию с образованием соответствующих ионов:



присутствие которых в растворе можно доказать с помощью качественных реакций.



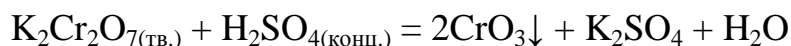
Проверь себя ... Что происходит при растворении FeCr_2O_4 в разбавленной азотной кислоте? Для обоснованного ответа напишите уравнение химической реакции.

4. Соединения хрома (VI)

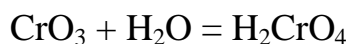
Оксид хрома (VI) CrO_3 (триоксид хрома, хромовый ангидрид) обладает очень сильными окислительными свойствами – этанол воспламеняется при соприкосновении с ним:



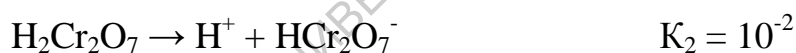
Оксид хрома (VI) образуется в виде красных игольчатых кристаллов при действии избытка концентрированной серной кислоты на дихроматы:



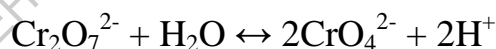
Оксид хрома (VI) хорошо растворим в воде с образованием растворов хромовой и двуххромовой кислот:



Обе кислоты существуют только в растворе, сильные и по первой ступени диссоциированы практически полностью:



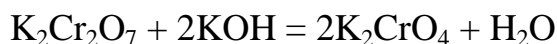
Соли этих кислот соответственно называются *хроматы* и *дихроматы*. В растворе между хромат- и дихромат-ионами устанавливается равновесие:



Ионы CrO_4^{2-} окрашены в желтый цвет, ионы $Cr_2O_7^{2-}$ - в оранжевый. Существующее равновесие может быть смещено при введении в раствор некоторых солей, образующих малорастворимые в воде хроматы ($BaCrO_4$, $PbCrO_4$), а также под действием кислот и оснований. В кислых растворах будут преобладать дихромат-ионы:

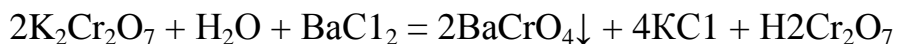


в щелочных – хромат-ионы:

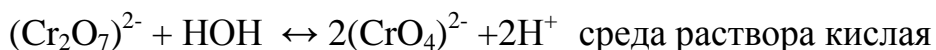


Равновесие хромат \leftrightarrow дихромат смещается не только в результате изменения pH среды, но и при добавлении растворимых солей бария, свинца, серебра,

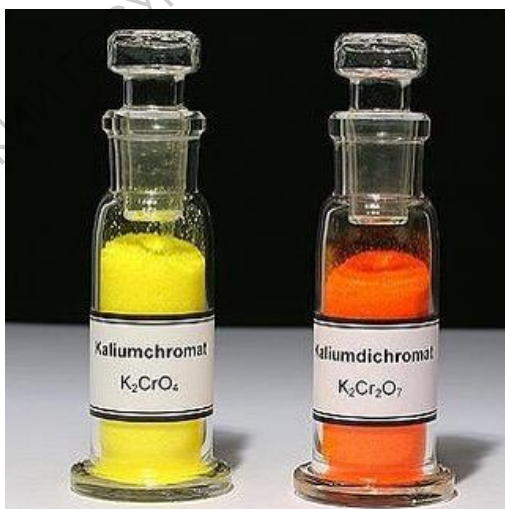
которые образуют хроматы, ПР которых значительно меньше ПР дихроматов.



Растворимые соли хрома (хроматы и дихроматы) подвергаются гидролизу в незначительной степени:

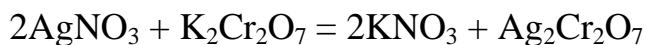
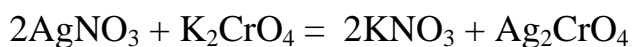


- Растворы хромата и дихромата калия легко переходят друг в друга при изменении кислотности среды.
- $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



Образцы хромата и дихромата калия в кристаллическом состоянии

При взаимодействии нитрата серебра с хроматом и дихроматом калия образуются красно-оранжевый осадок хромата серебра и темно-красный осадок дихромата серебра:

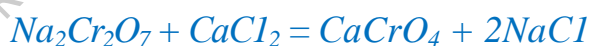


На использовании данных реакций основан метод определения серебра в природных и технических объектах, который состоит в нанесении на исследуемую поверхность капли концентрированной азотной кислоты и кристаллического дихромата калия. Выпадающий красный осадок - свидетельство присутствия серебра.

Знаете ли Вы?

Хромат кальция CaCrO_4 (желтые кристаллы) применяется как компонент шихты в процессе алюмотермического получения хрома., пигмента, ингибитора коррозии, компонента покрытий для легких сплавов, окислитель в процессе получения хрома.

CaCrO_4 получают взаимодействием растворов дихромата натрия и известковой воды:



Проверь себя... Предскажите, как будет протекать взаимодействие CaCrO_4 или BaCrO_4 с концентрированной соляной кислотой. Напишите необходимое уравнение реакции.

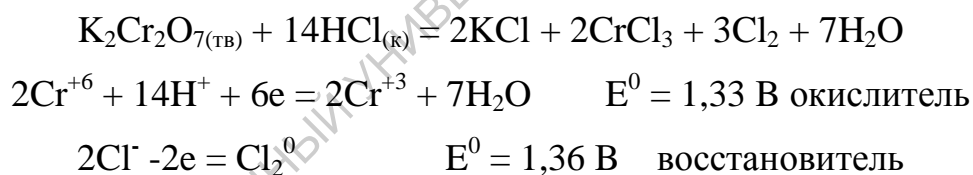
Знаете ли Вы?

Хромат бария $BaCrO_4$ применяют в качестве окислителя в процессах синтеза красителей, компонента взрывчатых веществ, пиротехнических составов, антикоррозионных покрытий, составов головок спичек, пигмента для керамики. Хромат свинца – пигмент, окислитель в органическом синтезе. Хромат цинка – пигмент, компонент антикоррозионных покрытий.



Проверь себя... Укажите, что происходит при сливании растворов дихромата калия и нитрата свинца.

Соединения хрома, в которых он находится в высшей степени окисления, обладают сильными окислительными свойствами в кислой среде:

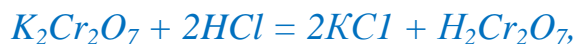


ЭДС реакции меньше 0, реакция происходит в нестандартных условиях, $K_2Cr_2O_7$ используется в твердом виде, а HCl – концентрированная (12 М), для протекания реакции необходимо нагревание.

Знаете ли Вы?

В рассмотренной реакции, хлорид-ионы выполняют роль восстановителя, но если попытаться вместо соляной кислоты использовать растворы хлоридов щелочных металлов, то выделение хлора не происходит. Это обусловлено большей реакционной способностью дихромовой кислоты по сравнению с солями дихроматами. Первой стадией

взаимодействия дихромата калия с соляной кислотой является образование дихромовой кислоты:

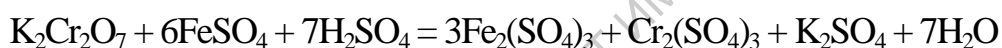


которая затем взаимодействует с соляной кислотой с выделением хлора (вторая стадия):



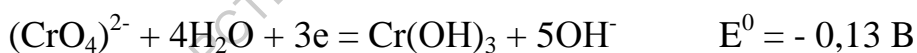
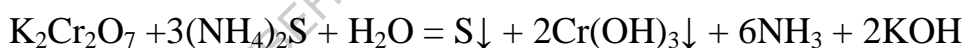
Следовательно, для восстановления соединений хрома слабыми восстановителями необходима сильноокислая среда.

При использовании более сильных восстановителей, чем хлорид-ионы, реакция восстановления солей хрома (VI) протекает как в кислой, так и в щелочной среде:



Продуктом восстановления дихромата является соль хрома (III) той кислоты, которая создает среду.

В нейтральной среде образуется гидроксид хрома (III):



Зависимость электродного потенциала от pH среды можно количественно оценить с помощью уравнения:

$$E = E^0 - 0,059 \frac{n}{n} pH ,$$

где n – число электронов, v – коэффициент перед катионом H⁺ в уравнении окислительно-восстановительной реакции при условии, что концентрация всех веществ и ионов, кроме H⁺, равны 1.

Оксид CrO_3 проявляет сильные окислительные свойства даже при обычной температуре:



А окислительные свойства дихромата аммония проявляются только при нагревании:

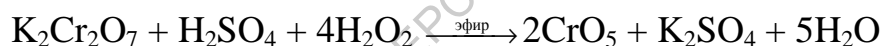


Известны пероксидные соединения хрома. В водном растворе они неустойчивы, распадаются с выделением кислорода

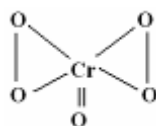


но из эфирных растворов могут быть выделены.

Так, при действии пероксида водорода на подкисленный раствор хромата или дихромата образуется вещество темно-синего цвета, растворяющееся в эфире. Это очень чувствительная реакция и ее используют для обнаружения малых количеств соединений хрома (VI):



Структурная формула пероксида хрома:



*****Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.**

5. Биологическая роль хрома и его соединений

Биологическая роль хрома в организме точно не установлена. Оказывает влияние на усвояемость глюкозы и уровень сахара в крови. Хром характеризуется самым низким содержанием в организме человека: 6-12 мг. Присутствие хрома в растениях, в тканях животных и человека позволяет считать его микроэлементом. В растениях и животных содержание хрома составляет приблизительно $10^{-4} - 10^{-3}\%$. В организме человека содержание хрома колеблется в пределах $10^{-6} - 10^{-3}\%$. При большом содержании наличие хрома опасно для организма. Металлический хром и соединения

хрома (II) малотоксичны. Более токсичны соединения хрома (III), наиболее ядовиты соединения хрома (VI). Соединения хрома вызывают местное раздражение раздражение кожи и слизистых оболочек. Общетоксическое действие сказывается в поражении печени, почек, желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы. Среди рабочих, занятых в производстве соединений хрома, отмечена повышенная заболеваемость раком легких. Умеренные количества хрома полезны для человека, усиливается процесс обмена углеводов. При дефиците хрома (беременные, кормящие женщины, диабетики, люди старше 45 лет) рекомендуется употреблять пивные дрожжи, печень, картофель, сваренный в кожуре, овощи, содержащие значительные количества хрома. Потребность в хrome для взрослого человека составляет приблизительно 200 мг в сутки. Наибольшее количество биологически активного хрома содержится в пекарских дрожжах, печени, пшеничной муке грубого помола, мясе, зернобобовых культурах, перловой крупе.

Предельно допустимая концентрация для хроматов и дихроматов (в пересчете на CrO_3) составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$, для хромоаммониевых квасцов (в пересчете на CrO_3) – $0,02 \text{ мг/м}^3$, для хлорида хрома (III) (в пересчете на CrO_3) – $0,01 \text{ мг/м}^3$. Предельно допустимая концентрация для хроматов и дихроматов (в пересчете на CrO_3) составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$, для хромоаммониевых квасцов (в пересчете на CrO_3) – $0,02 \text{ мг/м}^3$, для хлорида хрома (III) (в пересчете на CrO_3) – $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Задания для самостоятельной работы

Для самоконтроля уровня освоения предлагаемого материала можно воспользоваться тестовыми заданиями. Число правильных ответов варьируется от 1 до 4. Компоновка вопросов по вариантам может быть различной по усмотрению преподавателя и с учетом уровня знаний студентов.

Обратите внимание!

Для некоторых вопросов может быть не один, а несколько ответов.

1. Число полностью заполненных энергетических подуровней в атоме хрома:

- 1) 2 2) 5 3) 3 4) 4

2. Изменение электронной конфигурации $3d^5 4s^1 \rightarrow 3d^3 4s^0$ связано с переходом:

- 1) $Cr^0 \rightarrow Cr^{3+}$ 2) $Cr^0 \rightarrow Cr^{+2}$ 3) $Cr^0 \rightarrow Cr^{+6}$ 4) $Cr^{+2} \rightarrow Cr^{+6}$

3. Укажите число неспаренных электронов атома хрома в основном состоянии:

- 1) 1 2) 4 3) 5 4) 6

4. Электронная конфигурация атома хрома в основном состоянии:

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$

5. Изменение электронной конфигурации $3d^4 \rightarrow 3d^0$ соответствует переходу:

- 1) $Cr^0 \rightarrow Cr^{+3}$ 2) $Cr^{+2} \rightarrow Cr^{+6}$
3) $Cr^{+2} \rightarrow Cr^{+3}$ 4) $Cr^0 \rightarrow Cr^{+6}$

6. Укажите верные утверждения:

- 1) все d –элементы находятся в побочных подгруппах
2) все d –элементы являются металлами
3) все d – элементy на внешнем энергетическом уровне имеют по два электрона
4) все d – элементy образуют основные и кислотные гидроксиды

7. Металлический хром растворяется в:

- 1) H_2O 2) HCl 3) $NaOH_{(конц)}$ 4) HNO_3

8. Наиболее сильные кислотные свойства проявляет оксид:

- 1) CrO 2) Cr_2O_3 3) CrO_3

9. Какой хлорид образуется при взаимодействии хрома с хлором при нагревании:

- 1) $CrCl_2$ 2) $CrCl_3$ 3) $CrCl_5$ 4) $CrCl_6$

10. Какие соединения хрома способны к проявлению восстановительных свойств в химических реакциях:

- 1) $CrCl_2$ 2) $CrCl_3$ 3) $K_2Cr_2O_7$ 4) Cr_2O_3

11. Только окислительные свойства характерны для соединений:

- 1) $CrCl_2$ 2) $CrCl_3$ 3) $K_2Cr_2O_7$ 4) CrO_3

12. Окисляется ли ион Cr^{3+} в $Cr_2O_7^{2-}$ анионом NO_3^- с восстановлением последнего до NO?

$$E_{NO_3^-/NO}^0 = 0,96B$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 = 1,33B$$

- 1) да 2) нет 3) не знаю

13. Какой оксид хрома растворяется в воде:

- 1) CrO 2) Cr_2O_3 3) CrO_3

14. Окислительно-восстановительная двойственность характерна для:

- 1) $CrCl_2$ 2) $CrCl_3$ 3) $K_2Cr_2O_7$ 4) Cr_2O_3

15. В каких реакциях гидроксид хрома (III) проявляет основные свойства:

- 1) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ 2) $Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow$
3) $Cr(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$ 4) $Cr(OH)_3 + Zn + HCl \rightarrow$

16. В какой степени окисления должен быть атом хрома, чтобы его оксид обладал наиболее сильными кислотными свойствами:

- 1) +2 2) +3 3) +6

17. Какие соединения хрома не существуют в водном растворе:

- 1) $CrCl_3$ 2) Cr_2S_3 3) $Cr_2(CO_3)_3$ 4) K_2CrO_4

18. Укажите реакцию, в которой гидроксид хрома (III) проявляет кислотные свойства:

- 1) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ 2) $Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow$
3) $Cr(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$ 4) $Cr(OH)_3 + Zn + HCl \rightarrow$

19. С концентрированной соляной кислотой с выделением хлора взаимодействует:

- 1) CrO 2) Cr_2O_3 3) CrO_3

20. Для получения хрома можно использовать реакции:

- 1) $Cr_2O_3 + Al \rightarrow$ 2) $Cr(CO)_6 \rightarrow$
3) $Cr_2O_3 + Si \rightarrow$ 4) $CrCl_3 + Cu \rightarrow$

21. При взаимодействии водных растворов хлорида хрома (III) и сульфида натрия образуется осадок:

- 1) $Cr(OH)_2$ 2) $Cr(OH)_3$ 3) Cr_2S_3 4) $Cr(OH)Cl_2$

22. Гидроксид хрома (III) проявляет восстановительные свойства:

- 1) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ 2) $Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow$
 3) $Cr(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$ 4) $Cr(OH)_3 + Zn + HCl \rightarrow$

23. Гидроксид хрома (III) проявляет окислительные свойства:

- 1) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ 2) $Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow$
 3) $Cr(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$ 4) $Cr(OH)_3 + Zn + HCl \rightarrow$

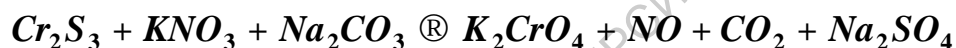
24. Какая соль хрома в большей степени подвергается гидролизу в растворе:

- 1) $CrCl_2$ 2) $CrCl_3$ 3) $K_2Cr_2O_7$ 4) K_2CrO_4

25. Качественной реакцией для обнаружения соединений хрома (VI) является

- 1) $K_2CrO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow$ 2) $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
 3) $CrO_3 + C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow$ 4) $K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow$

26. В каком ряду приведены символы элементов, все из которых окисляются в реакции, протекающей по схеме:



- 1) N, S 2) C, N 3) S, Cr 4) Cr, N

27. Соединения хрома (II) образуются:

- 1) $CuSO_4 + Cr \rightarrow$ 2) $Cr + HCl \rightarrow$
 3) $Cr + NaNO_3 \rightarrow$ 4) $Cr + H_2SO_4 (разб) \rightarrow$

28. Какие соединения хрома существуют в щелочной среде:

- 1) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ 2) $Na_3[Cr(OH)_6]$ 3) K_2CrO_4 4) $K_2Cr_2O_7$

29. Хроматы устойчивы:

- 1) в кислой среде 2) в нейтральной среде
 3) в щелочной среде 4) не знаю

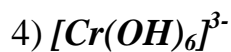
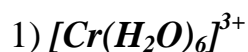
30. Можно ли использовать PbO_2 для окисления иона Cr^{3+} в $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде, если

$$E^0 (PbO_2/Pb^{2+}) = 1,47 \text{ В} \quad E^0 (Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В}$$

- 1) да 2) нет 3) не знаю

31. При электролизе водного раствора сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$ (с инертными электродами) образуются:

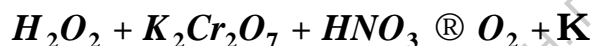
41. Изумрудно-зеленая окраска растворов солей хрома обусловлена наличием в них ионов:



42. Написать уравнение реакции, используя метод электронного баланса, и подсчитать сумму коэффициентов в **правой** части уравнения:



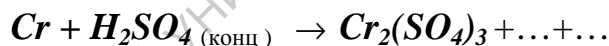
43. Сколько формульных единиц азотной кислоты необходимо для протекания окислительно-восстановительного процесса:



44. Написать уравнение реакции и подсчитать сумму коэффициентов в правой части уравнения



45. Напишите уравнение реакции и укажите коэффициент перед восстановителем в уравнении ОВР, протекающей по схеме:

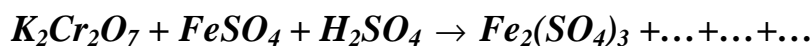


46. Используя метод электронного баланса, напишите уравнение и укажите сумму коэффициентов в **правой** части уравнения реакции, протекающей по схеме: $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \dots + \dots + \dots$

47. Определите сумму коэффициентов в ОВР, протекающей по схеме:



48. Напишите уравнение реакции, используя метод электронного баланса, и укажите сумму коэффициентов в **левой** части ОВР, протекающей по схеме:



49. Укажите коэффициент перед окислителем в уравнении ОВР, протекающей по схеме: $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + \dots + \dots + \dots$

50. Сколько формульных единиц серной кислоты необходимо для протекания окислительно-восстановительного процесса:



Введение в «Задания для самостоятельной работы» примеров качественных и расчетных задач по неорганической химии, применительно к изучаемой теме, продиктовано анализом итогов ЕГЭ по химии в 2017 году.

Задание 31 основано на взаимосвязи различных классов неорганических соединений и составлении реакций их взаимодействия со знанием правил записи молекулярных, полных и кратких ионных уравнений. Максимальный возможный балл – 4. Полностью выполнили предлагаемое задание всего лишь 19,8% от общего числа экзаменуемых. Средний балл 1,62. Величина среднего балла свидетельствует о низком уровне знаний химических свойств неорганических соединений. Такой тип заданий вызывает у учащихся каждый год большие затруднения при их выполнении.

Задание 33 - расчетные задачи по неорганической химии. Максимальный балл за правильное выполнение данного задания – 4. Полностью выполнили задание всего лишь 2,0% экзаменуемых. Средний балл составил 0,46. Это самый низкий результат выполнения заданий части 2. 73,6% из числа обучающихся, приступивших к выполнению этого задания показали «нулевые» знания. Представленные результаты свидетельствуют об **отсутствии** у основной части обучающихся сформированного навыка в решении комбинированных задач. (Л.Ф. Кожина, И.В. Тюрина, И.В. Косырева. Анализ результатов ЕГЭ по химии в 2017 году в г. Саратове и Саратовской области. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов. 2017. – 48с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1847.pdf).

Решение расчетных задач позволяет более объективно оценить уровень освоенных знаний и навыков их применения для достижения конкретных образовательных целей. Умение решать расчетные задачи является одним из

показателей уровня развития химического мышления обучаемых, глубины усвоения ими учебного материала.

Значение решения задач в курсе химии трудно переоценить. Решение задач – это:

- практическое применение теоретического материала, приложение научных знаний на практике. Успешное решение задач является одним из завершающих этапов в самом познании химической дисциплины;
- способ осуществления межпредметных связей, связи химической науки с жизнью. При решении задач развиваются кругозор, память, речь, мышление, формируется мировоззрение; происходит сознательное усвоение и лучшее понимание химических теорий, законов и явлений; развитие мотивации обучения.

Предлагаемые формулы наиболее часто встречаются при решении задач в ходе изучения неорганической химии.

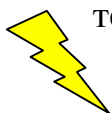
$N = N_A \cdot \nu$	$\nu_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$
$\nu = \frac{m}{M}$	$\nu_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta C}{S \cdot \Delta t}$
$\nu = \frac{V}{V_m}$	$\nu = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$
$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T}$	$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$
$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$	$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$
$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{p-ра}}}$	$\alpha = \sqrt{K/C}$

$N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$	$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{общ}}}$
$C_M = \frac{v}{V_{\text{р-ра}}}$	$\text{IP}_{(A_xB_y)} = [A]^x \cdot [B]^y$
$C_m = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}}$	$\text{pH} = -\lg[H^+]$
$P = P_1^0 \cdot N_2$	$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$
$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m$	$\text{pH} + \text{pOH} = 14$
$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m$	$K_w = [H^+][\text{OH}^-]$
$P_{\text{осм}} = C_M \cdot RT$	$K_A = [H^+][A^-]/[HA]$ $K_B = [Me^+][\text{OH}^-]/[MeOH]$

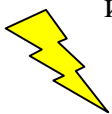
$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$	$K_p = 10^{n \Delta E^0 / 0,0592}$
$\Delta G^0 = -nF \Delta E^0 = -RT \ln K_p$	
Гидролиз	
По аниону $K_r = \frac{K_w}{K_a}$	По катиону $K_r = \frac{K_w}{K_b}$
По катиону и аниону $K_r = \frac{K_w}{K_a K_b}$	

Реакции нейтрализации	
Сильная кислота + сильное основание	$K_p = \frac{1}{K_w}$
Сильная кислота + слабое основание	$K_p = \frac{K_b}{K_w}$
Слабая кислота + сильное основание	$K_p = \frac{K_a}{K_w}$
Перерасчет ПР на растворимость	
S (моль/л) вещества A_xB_y:	
$x:y = 1:1$ $S = \sqrt{ПР}$	$x:y = 3:1$ (1:3) $S = \sqrt[4]{ПР / 27}$
$x:y = 2:1$ (1:2) $S = \sqrt[3]{ПР / 4}$	$x:y = 3:2$ (2:3) $S = \sqrt[5]{ПР / 108}$

В лабораторных работах имеются задания, отмеченные *. Их выполнение способствует развитию навыков применения изученного теоретического материала к решению задач.



Задача 1. Рассчитайте значение pH в суспензии гидроксидов хрома, используя величину ПР.





Задача 2. Смесь хлоридов алюминия и хрома (III) обработали избытком раствора гидроксида натрия, а затем бромной водой. При добавлении в полученный раствор избытка раствора хлорида бария образовался осадок массой 50,6 г. Определите состав компонентов исходной смеси (%).




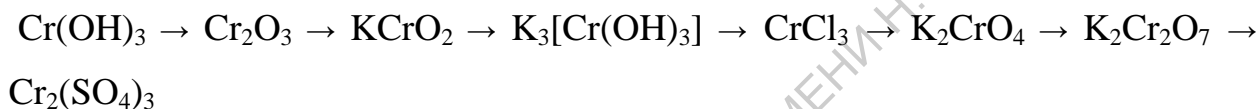
Задача 3. Соль хрома оранжевого цвета $K_2Cr_2O_7$ массой 28,2 г растворили в воде, добавили серной кислоты, а затем ввели избыток сульфита натрия. При осторожном добавлении (по каплям) раствора гидроксида калия сначала образовался слизистый серо-зеленый осадок, который растворился в избытке

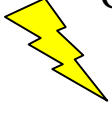
щелочи. Какая масса 205-ного раствора щелочи потребовалась для полного растворения выпавшего осадка.

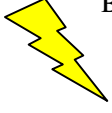
 *Задача 3.* Через раствор дихромата калия, содержащего 29,4 г указанной соли, и подкисленного серной кислотой, пропустили сернистый газ. Окраска раствора изменяется на зелено-фиолетовую. Определите, какой объем (н.у.) оксида серы (IV) вступило в реакцию.


 *Задача 4.* Учитывая значения констант диссоциации гидроксида хрома (III) рассчитайте константу гидролиза в растворе хлорида хрома(III).


 *Задача 5.* Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:




 *Задача 6.* Напишите уравнения реакций, которые можно составить по следующему описанию: оксид хрома (VI) прореагировал с гидроксидом натрия. Полученное вещество обработали серной кислотой, из образовавшегося раствора выделили соль оранжевого цвета. Эту соль обработали бромоводородной кислотой. Полученное простое вещество вступило в реакцию с сероводородом.

 *Задача 7.* Напишите в молекулярной, ионной и сокращенной ионной формах уравнения реакций между раствором сульфата хрома (III) и следующими веществами: а) разбавленной серной кислотой; б) водным раствором аммиака; в) гидроксидом бария.

 *Задача 8.* Оксид хрома (VI) массой 2,3 г растворили в воде объемом 500 мл. Рассчитайте массовую долю хромовой кислоты в полученном растворе.

 *Задача 9.* К водному раствору хромата натрия массой 50 г прилили избыток раствора соли хлорида бария. При этом образовался осадок массой 5,06 г. Вычислите массовую долю хромата натрия в исходном растворе.

 *Задача 10.* К сернокислому раствору дихромата натрия массой 125 г прилили избыток раствора иодида натрия. При этом образовался иод массой 7,62 г. Рассчитайте массовую долю дихромата натрия в исходном растворе.



Задача 11. Образец металлического железа растворили в разбавленной серной кислоте. К полученному раствору добавили водный раствор дихромата калия с массовой долей растворенного вещества 10% до полного окисления соли железа (II). Масса затраченного раствора дихромата калия составила 73,5 г. Определите массу растворенного в кислоте образца железа.



Задача 12. Рассчитайте массу хрома, который может быть получен при алюмотермическом восстановлении образца оксида хрома (III) массой 25 кг и содержащего 8,8% примесей.

Освоив предлагаемый материал, студент должен

Уметь:

- записывать электронную конфигурацию атома хрома в основном и возбужденном состоянии, а также в различных степенях окисления;
- по формуле вещества определять принадлежность к определенному классу соединений (основный, амфотерный или кислотный оксид /гидроксид; соли простые или комплексные);
- по формуле вещества (по степени окисления хрома) предсказывать проявление окислительно-восстановительных свойств соединений;
- составлять уравнения химических реакций, отражающих свойства простого вещества хрома; его соединений в различных степенях окисления;
- уметь составлять названия комплексных соединений хрома; объяснять строение комплексных соединений хрома и предсказывать их свойства.

Знать:

- изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений хрома в зависимости от величины степени окисления атома хрома;
- влияние кислотности среды на изменение окислительно-восстановительных свойств соединений хрома;
- влияние процесса комплексообразования на изменение окислительно-восстановительных свойств соединений хрома.

Владеть:

- навыками написания уравнений химических реакций, отражающих свойства соединений хрома в различных степенях окисления;
- навыками определения направления протекания окислительно-восстановительных реакций с участием различных соединений хрома;
- навыками расчета количественных характеристик химических процессов (константы гидролиза, константы равновесия окислительно-восстановительных процессов, ЭДС реакций и др.)

Литература

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм. М.: Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.2./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм.-М.: Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/ Ю.Д. Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. –М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.-537 с.
4. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов / В.И. Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова и др.; Под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 304.
5. Органическая химия: Теорет.основы: Углубл. Курс: Учеб. Для образоват. Учреждений с углубл. Изучением предмета. / А.И. Артеменко. – 2-е изд. – М.: Просвещение. 2001. – 384 с.
6. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
7. Егоров А.С., Аминова Г.К. Экспресс-курс неорганической и органической химии. Для поступающих в ВУЗы. – Ростов н/Д: изд-во «Феникс», 2002- 336 с.
8. Общая химия: учебник / А.В. Жолнин; под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина. – 2012. – 400 с.
9. Кожина Л.Ф., Капустина Е.В.Количественные характеристики окислительно-восстановительных процессов: Учебное пособие. – Саратов.: Изд-во «Научная книга», 2008. – 64 с.