

1. Известны величины магнитных моментов следующих комплексов:  
(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[VF<sub>6</sub>] – 3.83 μB, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoF<sub>6</sub>] – 4.90 μB, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[FeF<sub>6</sub>] – 5.92 μB.

1) Нарисуйте схематически распределение электронов на расщепленных d- орбиталях центральных ионов.

2) Вычислите ЭСКП для всех перечисленных комплексов.

3) Расставьте комплексы в порядке возрастания их термодинамической устойчивости, считая Δ<sub>0</sub> приблизительно одинаковой для всех трех комплексов.

4) При действии хлорида кальция на растворы комплексов (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoF<sub>6</sub>] и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[FeF<sub>6</sub>] выпадает осадок фторида кальция, а в растворе (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[VF<sub>6</sub>] осадок не образуется. Объясните этот факт с точки зрения МВС.

5) Предложите способ получения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoF<sub>6</sub>], используя в качестве исходного вещества нитрат кобальта (II). Напишите уравнения реакций.

6) Какой тип изомерии возможен для комплексного иона [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]<sup>+</sup>? Нарисуйте все возможные изомеры.

2. При пропускании сернистого газа в водный раствор  $K_2Cr_2O_7$ , содержащий избыток кислого фторида калия, образуется гексафторидный комплекс хрома(III).

1) Напишите уравнение реакции получения этого комплекса.

2) Аналогичные по составу комплексы образуют ванадий(III) и марганец(III). Нарисуйте схематически распределение электронов на расщепленных d- орбиталях центральных ионов трех указанных комплексов.

2) Вычислите ЭСКП для всех перечисленных комплексов.

3) Расставьте комплексы в порядке возрастания их термодинамической устойчивости, считая  $\Delta_o$  приблизительно одинаковой для всех трех комплексов.

4) Как меняется величина магнитного момента в ряду комплексов V(III), Cr(III), Mn(III)? Ответ подтвердите расчетом численных значений  $\mu$ .

5) Вычислите значение  $\mu$  цианидного комплекса Mn(III). Объясните различие в величинах магнитных моментов комплексов  $[MnF_6]^{3+}$  и  $[Mn(CN)_6]^{3-}$ .

6) Какой тип изомерии возможен для комплексного иона  $[Cr(H_2O)_4F_2]^{+}$ ? Нарисуйте все возможные изомеры.

**3.** Известны величины магнитных моментов следующих комплексов:

$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$  – 3.87  $\mu B$ ,  $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$  – 4.89  $\mu B$ ,  $K_3[Co(C_2O_4)_3]$  – 0  $\mu B$ .

1) Нарисуйте схематически распределение электронов на расщепленных d- орбиталях центральных ионов.

2) Вычислите ЭСКП для всех перечисленных комплексов.

3) Расставьте комплексы в порядке возрастания их термодинамической устойчивости, считая  $\Delta_o$  приблизительно одинаковой для всех трех комплексов.

4) При действии нитрата свинца на раствор  $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$  выпадает осадок оксалата свинца, а в растворах  $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$  и  $K_3[Co(C_2O_4)_3]$  осадок не образуется. Объясните этот факт с точки зрения МВС.

5) Предложите способ получения  $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$ , используя в качестве исходного вещества перманганат калия. Напишите уравнения реакций.

6) Какой тип изомерии возможен для комплексного иона  $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ ? Нарисуйте все возможные изомеры.

4. При взаимодействии безводного хлорида кобальта (II) с газообразным аммиаком образуется хлорид гексаамминкобальта (II), при растворении его же в воде – розовый раствор хлорида гексааквакобальта (II), а в концентрированной соляной кислоте – синий раствор, содержащий тетрахлорокобальтат(II)- ион. Известно, что эти три комплекса имеют эффективный магнитный момент 3.9 мБ.

1) Напишите уравнения реакций получения всех перечисленных комплексов.

2) Нарисуйте схематически распределение электронов на расщепленных d-орбиталях центрального иона для каждого из указанных комплексов.

3) Объясните, почему они имеют разную окраску.

4) Расположите все три комплекса в порядке уменьшения константы устойчивости. Объясните причину такой последовательности.

5) На основании ТКП объясните, почему для аквакомплексов кобальта переход  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  осуществляется довольно легко. Ответ подтвердите расчетом ЭСКП.

5. При восстановлении рутената(VI) калия цианидом калия образуются бесцветные кристаллы гексацианорутената(III) калия. Подобные цианидные комплексы известны для Fe(II) и Fe(III).

- 1) Нарисуйте схематически распределение электронов на расщепленных d-орбиталях центрального иона для каждого из трех указанных комплексов.
- 2) Рассчитайте значения эффективных магнитных моментов для каждого из комплексов.
- 3) Объясните, почему комплекс Ru(III) бесцветен, а комплекс Fe(III) окрашен.
- 4) Используя ТКП, объясните, почему  $K_{уст}([Fe(CN)_6]^{3-}) > K_{уст}([Fe(CN)_6]^{4-})$ .
- 5) Напишите уравнение реакции взаимодействия  $K_4[Fe(CN)_6]$  с газообразным хлором.

6. При сплавлении дихромата аммония с роданидом аммония можно получить гексароданохромат(III) аммония, а при восстановлении раствора дихромата калия сернистым газом – сульфат гексааквахрома (III). Если раствор сульфата гексааквахрома (III) подкислить и добавить гранулированный цинк, то образуется сульфат гексааквахрома (II).

1) Напишите уравнения реакций получения всех перечисленных комплексов.

2) Нарисуйте схематически распределение электронов на расщепленных d-орбиталях центрального иона для роданидного комплекса Cr(III) и аквакомплексов Cr(II) и Cr(III), учитывая, что роданид-ион – лиганд слабого поля.

3) Рассчитайте значения эффективных магнитных моментов аквакомплексов Cr(II) и Cr(III).

4) Объясните, почему аквакомплексы Cr(II) и Cr(III) имеют разную окраску.

5) Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата гексааквахрома (II) с кислородом.

7. При взаимодействии  $K_2Cr_2O_7$  с  $H_2C_2O_4$  в присутствии  $K_2C_2O_4$  в водном растворе выделяется  $CO_2$  и образуется триоксалатохромат(III) калия. Напишите уравнение реакции.

Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона

- а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ( $1s^2 2s^2 \dots$ );
- б) изобразите на диаграмме расщепленных d-орбиталей центрального иона (ТКП) распределение электронов и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), учитывая, что  $C_2O_4^{2-}$  - лиганд слабого поля;
- в) сравните величину ЭСКП и магнитного момента для комплексов  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  и  $[Cr(CN)_6]^{3-}$ . Укажите причины различия;
- г) рассчитайте значения магнитного момента в магнетонах Бора для комплексов  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  и  $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$ . Укажите причины различия.

**8.** При взаимодействии  $\text{KMnO}_4$  с конц.  $\text{HCl}$  в присутствии  $\text{KCl}$  в водном растворе может образоваться гексахлороманганат(IV) калия. Напишите уравнение реакции.

Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона

- а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ( $1s^2 2s^2 \dots$ );
- б) изобразите на диаграмме расщепленных d-орбиталей центрального иона (ТКП) распределение электронов и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП);
- в) сравните величину ЭСКП и магнитного момента для комплексов  $[\text{MnCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ . Укажите причины различия;
- г) рассчитайте значения магнитного момента в магнетонах Бора для комплексов  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ . Укажите причины различия.



9. При пропускании  $\text{SO}_2$  в раствор, содержащий  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образуются хромокалиевые квасцы, при взаимодействии которых с  $\text{KSCN}$  можно получить гексароданохромат(III) калия. Напишите уравнения реакций.

Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона

- а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ( $1s^2 2s^2 \dots$ );
- б) изобразите на диаграмме расщепленных d-орбиталей центрального иона (ТКП) распределение электронов и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), учитывая, что  $\text{NCS}^-$  - лиганд слабого поля;
- в) сравните величину ЭСКП и магнитного момента для комплексов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  и  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{4-}$ . Укажите причины различия;
- г) рассчитайте значения магнитного момента в магнетонах Бора для комплексов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{4-}$  и  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ . Укажите причины различия.

**10.** При взаимодействии  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в водном растворе образуется триоксалатоманганат(III) калия. Напишите уравнение реакции.

Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона

- а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ( $1s^2 2s^2 \dots$ );
- б) изобразите на диаграмме расщепленных d-орбиталей центрального иона (ТКП) распределение электронов и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), учитывая, что  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - лиганд слабого поля;
- в) сравните величину ЭСКП и магнитного момента для комплексов  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Укажите причины различия;
- г) рассчитайте значения магнитного момента в магнетонах Бора для комплексов  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Укажите причины различия.