

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

**Методические указания к самостоятельной работе
и выполнению контрольной работы**

Дисциплина **Б1.В.03.ДВ.01.01 Химия комплексных соединений**
код и наименование дисциплины

Направление подготовки / специальность **04.03.01 Химия**
код и наименование направления подготовки / специальности

Направленность / специализация **Неорганическая химия и химия координационных соединений**
наименование направленности (профиля) / специализации образовательной программы

Квалификация выпускника **Бакалавр**
указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО

Кафедра-разработчик **Химия**
название кафедры-разработчика рабочей программы

Составитель – Дякина Татьяна Александровна, к.х.н., доцент, профессор кафедры химии

МУ к СР рассмотрены и одобрены на заседании кафедры-разработчика

Химии

название кафедры

24.06.2019 протокол № 12.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Цель изучения дисциплины:

формирование компетенций в соответствии с ФГОС ВО и учебным планом направления подготовки 04.03.01 Химия направленность «Неорганическая химия и химия координационных соединений», в том числе: ознакомление с современным состоянием химии комплексных соединений, практическим применением координационных соединений и процессов комплексообразования, ознакомление с современными методами изучения их свойств и строения; развитие практических навыков в проведении химического эксперимента; развитие навыков обобщения и обработки результатов химического эксперимента

Задачи дисциплины:

- закрепление и углубление основоположных химических понятий, процессов, закономерностей химии комплексных соединений;
- получение теоретических знаний, необходимых студенту для успешного освоения последующих химических дисциплин профессионального цикла;
- развитие навыков обобщения и применения результатов химического эксперимента.

В результате изучения дисциплины бакалавр должен:

Знать:

- основные положения химии комплексных соединений, номенклатуру комплексных соединений и их возможные классификации;
- основы проблем химической связи в комплексных соединениях;
- вопросы геометрии, стереохимии и устойчивости комплексных соединений, их реакционную способность;
- равновесия в растворах комплексных соединений
- методы изучения строения и свойств комплексных соединений

Уметь:

- проводить осознанный выбор и классификацию центральных атомов и лигандов, оценивать перспективность их комбинаций для достижения поставленных конкретных целей;
- оценивать геометрию и устойчивость комплексов и предсказывать реакционную способность получаемых соединений в процессах замены лигандов и окислительно-восстановительных реакциях

Владеть:

- навыками свободного ориентирования в проблемах химии комплексных соединений при решении научных задач.
- методами расчета состава растворов при комплексообразовании с использованием справочных данных,
- методами расчета по определению констант устойчивости из экспериментальных данных

Содержание разделов дисциплины:

Общие положения координационной теории. Номенклатура и классификация комплексных соединений. Теории строения комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений. Комплексные соединения в растворах. Диаграммы равновесных форм комплексных соединений. Экспериментальные методы исследования образования комплексных соединений в растворах. Методы получения и реакционная способность комплексных соединений. Применение комплексных соединений.

Реализуемые компетенции:

ПК-2-н (ПК-2-н-1)

Формы промежуточной аттестации:

Курс 2

Семестр 4 – зачет

Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код и содержание компетенции	Степень реализации компетенции	Этапы формирования компетенции (Результаты обучения)
1.	ПК-2-н. Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы	Компоненты компетенции частично соотносятся с содержанием дисциплины	<p>знать: основные положения химии комплексных соединений, номенклатуру комплексных соединений и их возможные классификации; основы проблем химической связи в комплексных соединениях; вопросы геометрии, стереохимии и устойчивости комплексных соединений, их реакционную способность; равновесия в растворах комплексных соединений; методы изучения строения и свойств комплексных соединений</p> <p>уметь: проводить осознанный выбор и классификацию центральных атомов и лигандов, оценивать перспективность их комбинаций для достижения поставленных конкретных целей; оценивать геометрию и устойчивость комплексов и предсказывать реакционную способность получаемых соединений в процессах замены лигандов и окислительно-восстановительных реакциях; использовать основные понятия и закономерности химических процессов с участием комплексных соединений, решать расчетные задачи с участием комплексных соединений; самостоятельно работать с научной и справочной литературой, в т.ч. с использованием патентных баз данных</p> <p>владеть: методами расчета состава растворов при комплексообразовании с использованием справочных данных, методами расчета по определению констант устойчивости из экспериментальных данных; навыками свободного ориентирования в проблемах химии комплексных соединений при решении практических задач.</p> <p>ПК-2-н-1. Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных)</p>

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН Самостоятельная работа (СР)

№ п/п	Содержание разделов (модулей), тем дисциплины	Количество часов, выделяемых на самостоятельную работу
1.	Введение. Общие положения. Координационные и комплексные соединения. Терминология химии комплексных соединений. Номенклатура комплексных соединений. Ранние теории координационной химии. Координационная теория Вернера. Основные положения.	2
2.	<u>Классификация комплексных соединений</u> : по устойчивости комплексов, по типу координируемых лигандов, по специфике строения, по характеру связывания.	2

3.	<u>Теории строения комплексных соединений</u> : метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей, теория кристаллического поля, теория поля лигандов, принцип ЖМКО (теория Пирсона). Рамки применимости теорий. Обзор типичных комплексов элементов периодической системы.	6
4.	<u>Изомерия комплексных соединений</u> . Геометрическая изомерия. Ионная (ионизационная) изомерия. Гидратная (сольватная) изомерия. Координационная изомерия. Координационная полимерия. Структурная (солевая) изомерия. Изомерия координационного положения. Конформационная изомерия. Оптическая изомерия. Оптическая активность и хиральность.	2
5.	<u>Комплексные соединения в растворах</u> . Прямая и обратная задачи теории химических равновесий в растворе. Константы устойчивости. Энтальпийный и энтропийный вклады в константы устойчивости. Закономерности в устойчивости комплексных соединений.	2
6.	<u>Диаграммы равновесных форм комплексных соединений</u> : распределительная диаграмма, диаграмма областей доминирования; диаграмма образования.	5
7.	<u>Экспериментальные методы исследования образования комплексных соединений в растворах</u> .	4
8.	<u>Методы получения и реакционная способность комплексных соединений</u> . Реакции замещения, их классификация. Замещение в октаэдрических, плоских, тетраэдрических комплексах. Стереохимия реакций. Трансвлияние и его объяснение. Стереохимия и механизмы изомеризации комплексов. Окислительно-восстановительные реакции. Перенос электронов и атомов в этих реакциях. Внешнесферные и внутрисферные окислительно-восстановительные реакции (влияние природы мостикового лиганда). Окислительно-восстановительные реакции присоединения элиминирования. Ключевые реакции гомогенного катализа с участием комплексов. Реакция внедрения (миграции). Изменение реакционных свойств лигандов вследствие их координации (кислотные свойства, стабилизация таутомерной формы, поляризация лиганда и т.д.)	2
9.	<u>Применение комплексных соединений</u> . Комплексные соединения в аналитической химии. Металлокомплексный катализ. Бионеорганическая химия и медицина. Фотографическая химия, красители и пигменты. Химическая технология, гидрометаллургия и другие технологические области.	2
ИТОГО:		27

Соответствие компетенций, формируемых при изучении дисциплины «Химия комплексных соединений», и видов занятий с учетом форм контроля

Перечень компетенций	Виды занятий				Формы контроля
	Л	ЛР	к/р	СР	
ПК-2-н	+	+	+	+	отчеты по лабораторным работам, защита лабораторных работ в форме собеседования, выполнение контрольных работ

Примечание: Л – лекции, ЛР – лабораторные работы, к/р – контрольная работа, СР – самостоятельная работа

Перечень основной и дополнительной учебной литературы

Основная литература

1. Химия комплексных соединений (общие вопросы, изучение комплексообразования в растворах) [Электронный ресурс] : метод. указания по курсу "Химия комплексных соединений" / сост. Е. А. Хадыкина. - Электрон. текстовые дан. (1 файл : 780 Кб). - Мурманск : Изд-во МГТУ, 2008. - Доступ из локальной сети Мурман. гос. техн. ун-та.

2. Хадыкина, Е. А. Практикум по химии комплексных соединений (реакции комплексообразования в растворах) : учеб. пособие для вузов / Е. А. Хадыкина, С. Р. Деркач; ФГОУ ВПО "Мурман. гос. техн. ун-т". - Мурманск : Изд-во МГТУ, 2010. - 96 с. (80 экз. в библиотеке МГТУ)

Дополнительная литература:

3. Неёлова, О. В. Химия координационных соединений : учебное пособие / О. В. Неёлова, Л. М. Кубалова. — Саратов : Ай Пи Эр Медиа, 2017. — 75 с. Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL:

<http://www.iprbookshop.ru/73347.html>

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

Материалы, находящиеся в свободном доступе на следующих сайтах:

<http://chemexpress.fatal.ru>

<http://www.xumuk.ru>

<http://www.chemport.ru>

<http://djvu-inf.narod.ru/nclib.htm>

<http://www.alhimikov.net>

<http://www.alhimik.ru>

<http://www.chemistry.narod.ru/>

<http://www.chem.tut.ru/>

<http://gen.lib.rus.ec/>

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

Порядок и методические указания по изучению темы:

При изучении темы необходимо:

- Изучить материалы учебников (учебных пособий)
- Ответить на вопросы для самоконтроля по теме. Вопросы для самоконтроля могут быть использованы в качестве вопросов для устного собеседования при защите лабораторных работ

Тема: Введение. Общие положения

Содержание темы: Общие положения. Координационные и комплексные соединения. Терминология химии комплексных соединений. Номенклатура комплексных соединений. Ранние теории координационной химии. Координационная теория Вернера. Основные положения.

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определения следующим понятиям: комплексное соединение, донор, акцептор, комплексообразователь, лиганд, внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения, дентатность лиганда, координационное число комплексообразователя.
2. Укажите донор и акцептор в следующих комплексных ионах: $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
3. Назовите следующие комплексные соединения: $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$, $\text{K}_4[\text{CoF}_6]$.
4. Напишите формулы следующих соединений: триоксалатокобальтат (III) натрия, хлорид дибромтетраамминплатины (IV), тетрароданодиаквахромат (III) калия, сульфат пентаамминакванкиеля (II), нитрат карбонатотетраамминхрома (III).

Тема: Классификация комплексных соединений

Содержание темы: Классификация комплексных соединений: по устойчивости комплексов, по типу координируемых лигандов, по специфике строения, по характеру связывания.

Вопросы для самоконтроля:

1. На каких принципах может быть основана классификация комплексных соединений. Приведите примеры.
2. Назовите основные типы комплексных соединений. Приведите примеры.
3. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.
4. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
5. Приведите примеры однородно- и смешаннолигандных комплексных соединений.
6. Что такое полиядерные комплексные соединения? Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексных соединений.
7. Как влияет электронная конфигурация центрального атома на стереохимию комплексного соединения? Приведите примеры.
8. Приведите примеры катионных и анионных комплексных соединений для иона Cr^{3+} и дайте их название. Координационное число Cr^{3+} равно 6.

Тема: Теории строения комплексных соединений

Содержание темы: Теории строения комплексных соединений: метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей, теория кристаллического поля, теория поля лигандов, принцип ЖМКО (теория Пирсона). Рамки применимости теорий. Обзор типичных комплексов элементов периодической системы.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие из перечисленных комплексных соединений окрашены и какие бесцветны: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$, $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Na}_3[\text{V}(\text{SCN})_6]$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$?
2. Используя ТКП и МВС, объясните образование комплексного иона $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Укажите для него:
 - а) тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома;
 - б) вид координационного многогранника;
 - в) спиновое значение эффективного магнитного момента (найдите расчетным способом).
3. Пусть в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ лиганды были заменены на группы CN^- при сохранении координационного многогранника. Изменятся ли магнитные свойства полученного (нового) комплексного иона?
4. На основании приведенных ниже данных определите изменение окраски комплексных соединений при последовательной замене лигандов. Рассчитайте ЭСКП.

Комплексообразователь	Энергия спаривания P, кДж/моль	Параметр расщепления Δ , кДж/моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Октаэдрические комплексы					
Cr^{3+}	—	181,3	207,6	257,7	318,5

Тема: Изомерия комплексных соединений.

Содержание темы: Изомерия комплексных соединений. Геометрическая изомерия. Ионная (ионизационная) изомерия. Гидратная (сольватная) изомерия. Координационная изомерия. Координационная полимерия. Структурная (солевая) изомерия. Изомерия координационного положения. Конформационная изомерия. Оптическая изомерия. Оптическая активность и хиральность.

Вопросы для самоконтроля:

1. Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений:
 - а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
 в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$
 г) *транс*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ и *цис*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$
 д) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$
 е) $[\text{Co}(\text{py})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{py})\text{Cl}_3] \cdot \text{py}$
 ж) *цис*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$ и *транс*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$
 з) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{NO}_3$
- Составьте формулы всех возможных комплексных соединений, комбинируя один Co^{III} , x NH_3 , y NO_2^- и (при необходимости) z K^+ (для атома Co^{III} КЧ = 6). Назовите эти соединения.
 - Из водного раствора, содержащего 0,04 моль комплексного соединения состава $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,04 моль AgCl . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.
 - Составьте формулы всех возможных координационных изомеров, исходя из состава $\{\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3\}_n$, где для атома Co КЧ = 6 и $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Назовите эти комплексные соединения.
 - Составьте пространственные изображения *цис*- и *транс*-изомеров следующих комплексов:
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$
 - $[\text{Co}(\text{NCS})_3(\text{NO}_2)_3]^{3-}$
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$
 - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Br})_2]^+$
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]^+$
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2]$
 - $[\text{Ph}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$
 - Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_2]$ имеет пять геометрических изомеров. Составьте их графические изображения.

Тема: Комплексные соединения в растворах.

Содержание темы: Комплексные соединения в растворах. Прямая и обратная задачи теории химических равновесий в растворе. Константы устойчивости. Энтальпийный и энтропийный вклады в константы устойчивости. Закономерности в устойчивости комплексных соединений.

Вопросы для самоконтроля:

- Чем отличаются ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений? Ответ поясните примерами.
- Как изменяются величины ступенчатых констант устойчивости по мере присоединения лигандов?
- Что такое условная константа равновесия. Каким образом связаны между собой условная и термодинамические константа равновесия?
- Напишите выражения для K_4 и β_5 и уравнения реакций образования соответствующих комплексов в системе железо(III) – фторид-ион.
- Напишите выражения для K_4 и β_3 и соответствующие равновесия при образовании комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$.
- Выведите формулу для расчета равновесной концентрации комплекса при заданных концентрациях комплексообразователя и лиганда.
- Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$, содержащем кроме того 0,1 моль KI в 1 л раствора.
- Раскройте влияние энтропийного и энтальпийного факторов на величину константы устойчивости комплексных соединений.

Тема: Диаграммы равновесных форм комплексных соединений.

Содержание темы: Диаграммы равновесных форм комплексных соединений: распределительная диаграмма, диаграмма областей доминирования; диаграмма образования.

Вопросы для самоконтроля:

1. Представьте технологию (основные этапы) построения диаграмм равновесных форм комплексных соединений.
2. Охарактеризуйте величины, которые можно определить по построенным диаграммам.

Тема: Экспериментальные методы исследования образования комплексных соединений в растворах.

Вопросы для самоконтроля:

1. В чем заключается принцип потенциометрического метода исследования процесса комплексообразования?
2. Назовите ограничения потенциометрического метода?
3. В чем заключается принцип потенциометрического метода исследования, основанного на измерении рН?
4. Какие измерительные электроды используют в прямом потенциометрическом методе исследования комплексообразования?
5. Назовите ограничения спектрофотометрического метода?
6. Назовите условия применимости закона Ламберта-Бера.
7. В чем сущность метода изомолярных серий?
8. В чем сущность метода Старика-Барбанеля?
9. Каким образом влияет на вид полярографической волны присутствие комплексообразующих реагентов в растворе?
10. Назовите ограничения полярографического метода?
11. На каком законе основан метод жидкостной экстракции?
12. Приведите формулировку и математическую запись закона распределения Нернста.
13. Назовите ограничения экстракционного метода?
14. В каких случаях применяют метод катионного обмена при исследовании комплексообразования?
15. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?
16. В чем сущность метода изомолярных серий?
17. В чем сущность метода молярных отношений?

Тема: Методы получения и реакционная способность комплексных соединений.

Содержание темы: Методы получения и реакционная способность комплексных соединений. Реакции замещения, их классификация. Замещение в октаэдрических, плоских, тетраэдрических комплексах. Стереохимия реакций. Трансвлияние и его объяснение. Стереохимия и механизмы изомеризации комплексов. Окислительно-восстановительные реакции. Перенос электронов и атомов в этих реакциях. Внешнесферные и внутрисферные окислительно-восстановительные реакции (влияние природы мостикового лиганда). Окислительно-восстановительные реакции присоединения элиминирования. Ключевые реакции гомогенного катализа с участием комплексов. Реакция внедрения (миграции). Изменение реакционных свойств лигандов вследствие их координации (кислотные свойства, стабилизация таутомерной формы, поляризация лиганда и т.д.)

Вопросы для самоконтроля:

1. Приведите схему диссоциативного механизма образования комплексного соединения.
2. Приведите схему обменного механизма образования комплексного соединения.
3. Какие комплексы относятся к лабильным, а какие к инертным? Приведите примеры.
4. Перечислите основные закономерности изменения лабильности комплексных соединений.
5. Чем характеризуется кинетическая устойчивость комплексных соединений? Приведите примеры лабильных и инертных комплексных соединений.

6. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими соединениями: а) $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$
 б) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$
 в) $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$
7. Составьте уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе:
 а) $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 =$
 б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{en} =$
 в) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$
 г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^- =$
 д) $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4 + \text{KCN} =$
 е) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{N}_2\text{H}_4 =$
8. В воду вводят следующие комплексы:
 а) катион тетраамминмеди(II)
 б) тетрабромоплюмбат(II)-ион
 в) гексагидроксохромат(III)-ион
 г) катион гексаамминкобальта(II)
 д) тетраиодоцинкат(II)-ион
 е) гексакис(тиоцианато)феррат(III)-ион

Протекают реакции аквазации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.

Тема: Применение комплексных соединений.

Содержание темы: Применение комплексных соединений. Комплексные соединения в аналитической химии. Металлокомплексный катализ. Бионеорганическая химия и медицина. Фотографическая химия, красители и пигменты. Химическая технология, гидрометаллургия и другие технологические области.

Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите области применения комплексных соединений.
2. Приведите примеры технологических процессов с участием комплексных соединений.

Контрольная работа

Контрольная работа является одной из форм проверки и оценки усвоенных знаний, а также получения информации об уровне самостоятельности и активности обучающихся. Контрольная работа предназначена для формирования и проверки знаний / умений / навыков в рамках оцениваемых компетенций по дисциплине.

Контрольная работа предусматривается после изучения определенных разделов химии и представляет собой письменную работу, выполненную в соответствии с заданиями, указанными в вариантах контрольной работы по дисциплине.

Цель: выполнение разноплановых заданий, предусмотренных в рамках контрольных работ по дисциплине, позволяет усвоить отношения между понятиями или отдельными разделами темы, закрепить теоретические знания, развить готовность использовать индивидуальные способности для решения профессиональных и исследовательских задач.

Выполнение задания:

изучение конспектов лекций, раскрывающих материал, знание которого проверяется контрольной работой;

изучение дополнительной литературы, в которой конкретизируется содержание проверяемых знаний;

составление ответов на поставленные в контрольной работе вопросы.

Задания для контрольных работ представляют собой набор задач в виде отдельных вариантов (типовые варианты контрольной работы приведены ниже).

Контрольные работы, выполняемые обучающимися, должны быть представлены в руко-

писном виде на отдельных листах бумаги или в тонких тетрадах, графические задания должны быть выполнены с использованием графических редакторов.

Контрольная работа 1

Вариант 1

1. Напишите координационные формулы и уравнения диссоциации следующих соединений: $\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$; $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$; $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

а) назовите эти соединения;

б) укажите комплексообразователь, лиганды, координационное число, заряд комплексного иона;

в) напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

2. Определите величину и знак заряда комплексных ионов и составьте формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:

а) $[\text{Ni}^{2+}(\text{CN})_6]$;

б) $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$;

в) $[\text{Cr}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$. Назовите эти соединения.

3. Известны комплексные соли кобальта, отвечающие одной и той же эмпирической формулы $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Различия между ними проявляется в том, что раствор одной соли не дает с хлоридом бария осадок сульфата бария, но дает осадок с нитратом серебра. Напишите координационные формулы обеих солей и соответствующие уравнения реакций в молекулярном виде.

4. Произойдет ли образование осадка карбоната цинка, если к 0,005 М раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, содержащего 0,05 моль NH_3 , прибавить равный объем 0,001 М раствора K_2CO_3 ?

5. Какие изменения должны произойти в спектре поглощения октаэдрических комплексов Fe(III) при замене лигандов NH_3 на H_2O , а затем на OH^- .

6. Используя ТКП и МВС, объясните образование комплексного иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Укажите для него:

а) тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома;

б) вид координационного многогранника;

в) спиновое значение эффективного магнитного момента (найдите расчетным способом).

7. Пусть в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ лиганды были заменены на группы CN^- при сохранении координационного многогранника. Изменятся ли магнитные свойства полученного (нового) комплексного иона?

8. На основании приведенных ниже данных определите, одинакова ли окраска октаэдрических аммиачных комплексов. Рассчитайте ЭСКП.

Комплексообразователь	Энергия спаривания P, кДж/моль	Параметр расщепления Δ , кДж/моль
Cr^{3+}	–	257,7
Fe^{3+}	357,9	202,8
Co^{3+}	250,5	273,2
Rh^{3+}	–	407,9
Ir^{3+}	–	478,5

Вариант 2

1. Составьте координационные формулы и напишите уравнения диссоциации комплексных соединений платины: $[\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3]$; $[\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3]$; $[\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$; $[\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{NH}_3]$; $[\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}]$ в водных растворах. Какое из этих соединений является комплексным неэлектролитом. Координационное число Pt^{2+} равно 4.

а) назовите эти соединения; б) укажите лиганды и заряд комплексного иона; в) напишите выражения констант нестойкости комплексных ионов.

2. Определите величину и знак заряда комплексных ионов и составьте формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом: а) $[\text{Cu}^{2+}(\text{CN})_4]$; б) $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]$; в) $[\text{Hg}^{+2}\text{I}_4]$. Назовите эти соединения.

3. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими соединениями: а) $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$



4. Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$, содержащем кроме того 0,1 моль KI в 1 л раствора.

5. Какие из перечисленных комплексных соединений окрашены и какие бесцветны: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$, $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Na}_3[\text{V}(\text{SCN})_6]$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$?

6. Используя ТКП и МВС, объясните образование комплексного иона $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Укажите для него:

а) тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома;

б) вид координационного многогранника;

в) спиновое значение эффективного магнитного момента (найдите расчетным способом).

7. Пусть в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ лиганды были заменены на группы CN^- при сохранении координационного многогранника. Изменятся ли магнитные свойства полученного (нового) комплексного иона?

8. На основании приведенных ниже данных определите изменение окраски комплексных соединений при последовательной замене лигандов. Рассчитайте ЭСКП.

Комплексообразователь	Энергия спаривания P, кДж/моль	Параметр расщепления Δ , кДж/моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Октаэдрические комплексы					
Cr^{3+}	–	181,3	207,6	257,7	318,5

Вариант 3

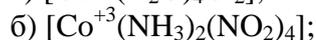
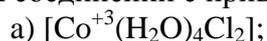
1. Напишите координационные формулы и уравнения диссоциации следующих комплексных соединений: $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; $2\text{NaNO}_2 \cdot \text{OsCl}_4$; $\text{OsBr}_4 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$.

а) назовите эти соединения;

б) укажите комплексообразователь, лиганды, координационное число и заряд комплексного иона;

в) напишите выражения констант нестойкости комплексных ионов.

2. Определите величину и знак заряда комплексных ионов и составьте формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:



Назовите эти соединения.

3. Из раствора комплексной соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ нитрат серебра осаждает весь хлор. А из раствора соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$ только $\frac{1}{4}$ часть входящего в ее состав хлора. Исходя из этого, напишите координационные формулы указанных солей и уравнения реакций взаимодействия их с нитратом серебра в молекулярном и ионном виде.

4. Какая масса алюминия в виде ионов содержится в 0,25 л 0,24 н. $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, в котором находится и 2,5 г KF?

5. Почему бесцветны ионы $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Объясните, пользуясь теорией кристаллического поля.

6. Используя ТКП и МВС, объясните образование комплексного иона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Укажите для него:

а) тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома;

б) вид координационного многогранника;

в) спиновое значение эффективного магнитного момента (найдите расчетным способом).

7. Пусть в комплексном ионе $[V(H_2O)_6]^{2+}$ лиганды были заменены на группы CN^- при сохранении координационного многогранника. Изменятся ли магнитные свойства полученного (нового) комплексного иона?

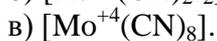
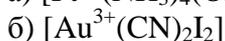
8. На основании приведенных ниже данных определите изменение окраски комплексных соединений при последовательной замене лигандов. Рассчитайте ЭСКП.

Комплексообразователь	Энергия спаривания P, кДж/моль	Параметр расщепления Δ , кДж/моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Октаэдрические комплексы					
Mn^{2+}	304,2	90,2	101,4	–	308,9

Вариант 4

1. Напишите координационные формулы и уравнения диссоциации следующих комплексных соединений: $PtCl_2 \cdot NH_3$; $PdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$, $PtCl_2 \cdot 2NH_3$, $Pd(NO_2)_2 \cdot 2NH_3$, $Pt(OH)_2 \cdot 2NaOH$. а) назовите эти соединения; б) укажите комплексообразователь, лиганды, координационное число и заряд комплексного иона; в) напишите выражения констант нестойкости комплексных ионов.

2. Определите величину и знак заряда комплексных ионов и составьте формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:



Назовите эти соединения.

3. При прибавлении цианида калия к раствору сульфата цинка образуется растворимый тетрацианоцинкат калия. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций. Константа нестойкости какого иона: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Zn(CN)_4]^{2-}$ больше? Почему?

4. Определите концентрацию ионов цинка в 0,5 л 0,05 М раствора $K_2[Zn(CN)_4]$, содержащем 0,05 моль KCN. Степень диссоциации KCN равна 85%.

5. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитные, а какие – парамагнитные: $[Sc(OH)_6]^{3-}$; $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$; $[TiCl_6]^{2-}$; $[CuCl_5]^{3-}$.

6. Используя ТКП и МВС, объясните образование комплексного иона $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$. Укажите для него:

а) тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома;

б) вид координационного многогранника;

в) спиновое значение эффективного магнитного момента (найдите расчетным способом).

7. Пусть в комплексном ионе $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ лиганды были заменены на группы CN^- при сохранении координационного многогранника. Изменятся ли магнитные свойства полученного (нового) комплексного иона?

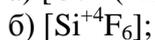
8. На основании приведенных ниже данных определите изменение окраски комплексных соединений при последовательной замене лигандов. Рассчитайте ЭСКП.

Комплексообразователь	Энергия спаривания P, кДж/моль	Параметр расщепления Δ , кДж/моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Октаэдрические комплексы					
Fe^{2+}	209,9	106,1	124,1	153,9	403,2

Вариант 5

1. Определите заряд комплексного иона, координационное число и степень окисления комплексообразователя в соединениях: $K_3[Cr(CN)_6]$; $Na[Ag(NO_2)_2]$; $K_2[MoF_8]$; $[Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl_2$. Напишите уравнения их диссоциации в водных растворах, назовите эти соединения. Напишите выражения констант нестойкости комплексных ионов.

2. Определите величину и знак заряда комплексных ионов и составьте формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:





Назовите эти соединения.

3. На комплексные соединения $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ действовали раствором AgNO_3 : на 1 моль первого – 2 моль AgNO_3 , а на 1 моль второго – 1 моль AgNO_3 . Напишите координационные формулы этих соединений. Составьте уравнения реакций взаимодействия этих солей с нитратом серебра в молекулярном и ионном виде.

4. Сколько граммов ртути в виде ионов содержится в 0,1 л 0,01М раствора $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, в котором находится 5 г NaI ? Выпадает ли осадок $\text{Hg}(\text{OH})_2$, если к этому раствору добавить 0,0001 моль KOH .

5. Используя теорию кристаллического поля, установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

6. Используя ТКП и МВС, объясните образование комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Укажите для него:

а) тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома;

б) вид координационного многогранника;

в) спиновое значение эффективного магнитного момента (найдите расчетным способом).

7. Пусть в комплексном ионе $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ лиганды были заменены на группы CN^- при сохранении координационного многогранника. Изменятся ли магнитные свойства полученного (нового) комплексного иона?

8. На основании приведенных ниже данных определите изменение окраски комплексных соединений при последовательной замене лигандов. Рассчитайте ЭСКП.

Комплексообразователь	Энергия спаривания P, кДж/моль	Параметр расщепления Δ , кДж/моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Октаэдрические комплексы					
Fe^{3+}	357,9	140,8	163,4	202,8	417,6

Контрольная работа 2

1. Постройте распределительные диаграммы для растворов комплексных соединений, диаграммы областей доминирования равновесных форм комплексных соединений и кривую образования в диапазоне концентраций лиганда $1,0 - 1,0 \cdot 10^{-7}$ М (для получения «полных» диаграмм диапазон концентраций лиганда нужно увеличить).

№ п/п	КО	КЧ КО	L	№ п/п	КО	КЧ КО	L
1.	Al^{3+}	6	F^-	10.	Cu^{2+}	6	NH_3
2.	U^{4+}	6	F^-	11.	Zn^{2+}	6	NH_3
3.	Bi^{3+}	6	Cl^-	12.	Cd^{2+}	6	NH_3
4.	Pd^{2+}	6	Cl^-	13.	Ni^{2+}	6	NH_3
5.	In^{3+}	6	CH_3COO^-	14.	Fe^{3+}	6	SCN^-
6.	Ni^{2+}	6	N_2H_4	15.	Zr^{4+}	6	SCN^-
7.	Tl^{3+}	6	Br^-	16.	Fe^{3+}	6	F^-
8.	Bi^{3+}	6	Br^-	17.	Co^{3+}	6	NH_3
9.	Hf^{4+}	6	NO_3^-	18.	Co^{2+}	6	NH_3

2. По построенным диаграммам определите молярные доли комплексных частиц при концентрации лиганда $3,5 \cdot 10^{-3}$ М. Рассчитайте их равновесные концентрации при исходной концентрации ионов-комплексообразователя 10^{-3} М.

3. Проведите патентный поиск в области применения комплексных соединений в различных отраслях промышленности (отрасли промышленности могут быть заданы преподавателем, либо выбраны обучающимся самостоятельно).