

σ-донорные, π-донорные, π-акцепторные свойства. К какому типу относятся лиганды NH_3 , F^- , Cl^- , CN^- , H_2O ?

30. Исходя из способности лигандов проявлять электронодонорные и электроноакцепторные свойства, объясните порядок расположения в спектрохимическом ряду лигандов F^- , Cl^- , NH_3 , CN^- , H_2O .

31. Экспериментально показано, что октаэдрический комплекс $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ диамагнитен.

а) Какие типы донорно-акцепторного взаимодействия возможны между ионом Co^{3+} и ионами CN^- ?

б) Что можно сказать о порядке химической связи $\text{Co}-\text{CN}$ и почему комплекс $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ отличается особой устойчивостью?

§ 5. Химическое равновесие в растворах, содержащих комплексные соединения

Важнейшие понятия. Химическое равновесие. Константа равновесия. Константа нестойкости комплексов в растворе. Константа устойчивости комплекса в растворе. Комплексы катионного и анионного типа. Их ионизация в растворе. Ступенчатая ионизация. Взаимосвязь изменения энергии Гиббса и константы устойчивости комплекса в растворе. Реакции замещения лигандов.

! Следует уметь. 1. Выражать уравнением реакции образование и ионизацию комплексов в растворе. 2. Составлять выражение константы образования (константы устойчивости) и константы ионизации (константы нестойкости) комплекса. 3. Рассчитывать значения константы нестойкости (устойчивости) по значениям равновесных концентраций реагентов. 4. Рассчитывать ΔG° по известным значениям $K_{\text{уст}}$ ($K_{\text{нест}}$) и наоборот.

32. Напишите уравнения ионизации $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]]$ в растворе и уравнения ионизации образующихся при этом комплексных ионов.

а) Напишите выражения для общей константы нестойкости и общей константы устойчивости этих комплексов.

б) Приведите значения общей константы устойчивости ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Какой из этих ионов устойчивее и чем это объясняется?

33. Приведите общую константу устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Чему равно изменение энергии Гиббса в стандартных условиях при 25°C для реакции образования этого комплекса из иона Cu^{2+} и молекул H_2N ?

34. Напишите выражения для общих констант устойчивости и приведите их значения для комплексов серебра (I) (см. приложение 20).

а) Какой из этих комплексов серебра (I) наиболее и какой наименее устойчив?

б) Составьте уравнения реакций получения рассматриваемых комплексов, исходя из раствора AgNO_3 и взяв в качестве партнеров по реакции растворы H_3N , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaNO_2 и KCN .

● О п ы т 9. Получение и сравнение устойчивости комплексов. В трех отдельных пробирках получите аммиакат, тиосульфатный и нитритный комплексы Ag (I).

К растворам полученных комплексных соединений приливайте по каплям раствор хлорида натрия. В две пробирки, в которых не выпал осадок, добавьте раствор бромида калия. И, наконец, в последнюю пробирку без осадка прилейте раствор иодида калия.

Объясните наблюдаемое. При этом учтите различие в значениях общих констант устойчивости комплексов и произведения растворимости галогенидов серебра.

● О п ы т 10. Растворение осадков за счет процесса комплексобразования. Осадок AgBr , полученный по обменной реакции, разделите на две пробирки. На одну часть действуйте раствором аммиака, на другую — раствором тиосульфата натрия. Объясните наблюдаемое.

?

35. Объясните следующий экспериментальный факт. В растворе $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ присутствие ионов Ag^+ с помощью галогенид-ионов обнаружить не удается. При действии же ионов S^{2-} выпадает осадок Ag_2S .

36. Почему гидроксиды амминокомплексов d-элементов, например $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, являются сильными основаниями, а простые гидроксиды d-элементов, например $\text{Ni}(\text{OH})_2$, слабыми основаниями?

ГЛАВА 11

d-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

?

1. Постройте графики зависимости радиусов атомов элементов подгруппы титана (приложение 6) и ионов (приложение 7), энергии ионизации атомов (приложение 8) от атомного номера. Объясните ход кривых.

а) Чем объясняется близость атомных и ионных радиусов циркония и гафния и как это проявляется в характере изменения свойств в ряду $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Hf}$?

б) Какие степени окисления проявляют Ti , Zr и Hf ?

2. Приведите $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta S_{\text{исп}}$ по данным приложения 18 и вычислите температуры плавления и кипения титана, циркония и гафния.

а) Как изменяются в подгруппе титана температуры плавления и кипения простых веществ? Постройте график $T=f(Z)$.

б) По данным приложения 16 приведите энthalпии атомизации