

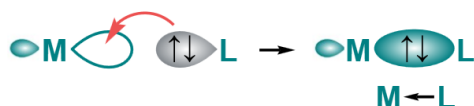
Задачи регионального тура олимпиады по химии 2025/26 уч. г.

11–12 классы

Гран-при: 6 задача

Комплексные комплексы (20 б)

В комплексных или координационных соединениях, комплексообразователь (в частности атом или катион металла) связан с лигандами (анионами и/или молекулами) через координативные, т.е. донорно-акцепторные связи. В таких химических связях лиганд **L** (основание Льюиса) ведет себя как *донор* свободной пары электронов, а металл **M** (кислота Льюиса) со свободной орбиталью ведет себя как *акцептор* электронной пары, тем самым образуя одну (общую) орбиталь.



Количество связей с лигандами, образованных центральным атомом называют *координационным числом*, которое помогает предположить возможное строение комплекса. Самые распространенные координационные числа - 2, 4 и 6. Объемное расположение лигандов в отношении плоскости бумаги указывают прерывистыми (.....) и жирными (—) линиями..



Линейный



Квадратный



Тетраэдрический



Октаэдрический

- a) Определи степень окисления центрального металла в координационных сферах следующих комплексов или ионов. Ph = фенильная группа (C₆H₅⁻). (2)

K ₂ [PtCl ₄]	[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl	[Fe(NCS)(H ₂ O) ₅]SO ₄	[W(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ Cl] ⁻
.....			
.....		...	...

В зависимости от количества образуемых ими связей, лиганды подразделяют на *монодентатные* (одна связь), *бидентатные* (две связи) и *полидентатные*. Лиганды, которые могут образовывать связи через несколько разных атомов, что дает возможность для образования структурных изомеров, называют *амбидентатными*.

- b) Напиши числом степень дентатности лиганда для приведенных структур. (1)

.....			
...	...	...	

--	--	--	--	--	--	--	--

К раствору металла **X** растворенного в чистом этаноле добавили определенное количество жидкого пахучего триметилфосфина (PMe_3), в ходе чего из раствора в осадок выпали темно-синие кристаллы комплексного соединения **Y** ($w_{\text{фосфор}} = 21,96\%$). Кристаллы полученные вакуумной фильтрацией промыли ледяным этанолом и высушили. Для определения содержания хлора в соединении **Y** был проведен гравиметрический анализ. Ровно 0,5000 г соединения **Y** растворили в водном растворе азотной кислоты и нагревали пока органическая часть полностью не разложилась. Остывший раствор разбавили водой, затем добавили избыток раствора AgNO_3 , в результате чего в осадок выпало 0,5087 г AgCl .

с) Определи химическую формулу соединения **Y** с помощью расчетов. (2)

Ответ:

Многие соединения железа (II) используются для качественного определения анионов. При добавлении сульфид-ионов к красному водному раствору нитропруссид $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, окраска раствора меняется на фиолетовый, из-за образования тионитропруссид $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}(\text{O})\text{S})]^{4-}$ (**реакция 1**). Если оставить смесь стоять, то вскоре образуется пертионитропруссид $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}(\text{O})\text{SS})]^{4-}$ который обуславливает темно-синюю окраску раствора. При добавлении сульфата железа(II) к водному раствору нитрат-ионов, подкисленных избытком концентрированной серной кислоты, образуется монооксид азот в ходе редокс-реакции (**реакция 2**). В ходе процесса лигандозамещения, оксид азота сразу же реагирует с оставшимся в растворе гексагидратированным ионом железа(II), образуя тем самым темно-коричневый слой моонитрозил комплекса (**реакция 3**) на границе раздела фаз воды и концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$).

д) Нарисуй структурные формулы Льюиса для амбидентатных **i)** нитрозил-, **ii)** тионитрозил- и **iii)** пертионитрозил лигандов. Если лиганд обладает несколькими химически стабильными структурами, то нарисуй одну из них. (1,5)

i)	ii)	iii)
----	-----	------

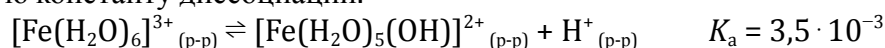
--	--	--	--	--	--	--	--

--	--	--

- е) Напиши и расставь коэффициенты в сокращенных ионных уравнениях **реакций 1–3.**
(2)

1.
2.
3.

- ф) Водные растворы солей катионов металлов с маленьким радиусом и высоким зарядом являются кислыми. Рассчитай значение pH для 0,02 М раствора FeCl₃, используя приведенную константу диссоциации. (0,5)



pH = ...

Химические свойства комплексных соединений описывают следующие теории: *теория валентных связей (VBT)*, *теория кристаллического поля (CFT)* и *теория поля лигандов (LFT)*.

Более старая VBT описывает образование донорно-акцепторных связей через перекрывание атомных и *гибридных орбиталей*. При комбинировании, т.е. гибридизации *s*-, *p*- и *d*-орбиталей переходных металлов образуются гибридные орбитали с общей формулой d^xsp^y , где *x* и *y* обозначают соответствующее количество *d*- и *p*-орбиталей. Действует правило: “при комбинации *N* атомных орбиталей образуется *N* идентичных гибридных орбиталей”. Для образования гибридных орбиталей используются свободные (вакантные) атомные орбитали

--	--	--	--	--	--	--	--

наиболее схожие по энергии. Каждому типу гибридизации отвечает одна или несколько различных экспериментально доказанных молекулярных структур.

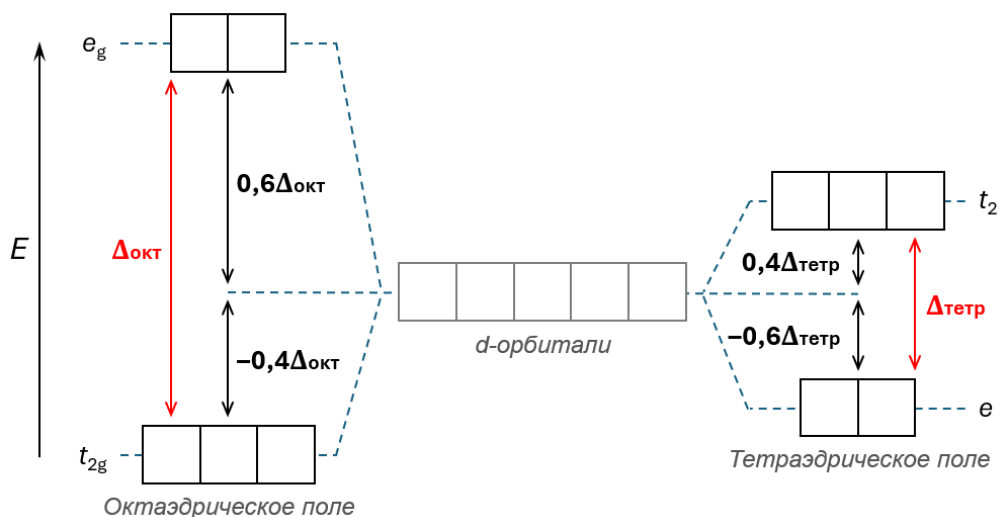
- g) i) Заполни данную схему подходящим числом валентных электронов, используя стрелочки.
 ii) Напиши на пунктирной линии, тип гибридизации. *Подсказка: хром не следует принципу Ауфбау.* (2)

	$3d$	$4s$	$4p$
Zn			
Zn ²⁺			
Гибридизация $\downarrow$ + 4 OH ⁻			
[Zn(OH) ₄] ²⁻			

	$3d$	$4s$	$4p$
Cr			
Cr ³⁺			
Гибридизация $\downarrow$ + 6 NH ₃			
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺			

CFT рассматривает электростатическое взаимодействие атомов или ионов металлов с лигандами, приписывая частицам точечный заряд. При отталкивании d -электронов и лигандов (с отрицательным точечным зарядом) энергетические уровни d -орбиталей расщепляются на две группы в зависимости от объемной ориентации - при октаэдрическом расположении поля на e_g - и t_{2g} -орбитали, а при тетраэдрическом расположении поля на t_2 - и e -орбитали. Расщепление энергетических уровней при октаэдрических и тетраэдрических полях в точности противоположно. Разницу в энергии между образованными орбиталями Δ ($\Delta_{\text{окт}}$ или $\Delta_{\text{тетр}}$) называют *параметром расщепления*. Например, в октаэдрическом поле t_{2g} -орбитали располагаются на $-0,4\Delta_{\text{окт}}$ ниже по отношению к уровню d -орбиталей, а e_g -орбитали на $+0,6\Delta_{\text{окт}}$ выше.

--	--	--	--	--	--	--	--



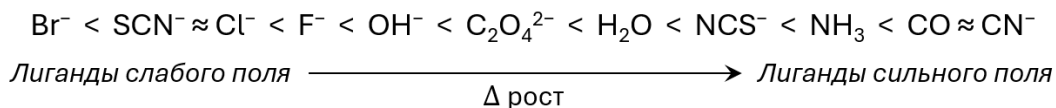
- h) Рассчитай значение параметра расщепления $\Delta_{\text{окт}}$ (кДж·моль⁻¹) для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, если комплекс поглощает излучение с длиной волны 440 нм. Используй формулы данные снизу, где постоянная Планка $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с и скорость света $c = 2,998 \cdot 10^8$ м·с⁻¹.

$$\Delta = E = h\nu \quad \lambda = c/\nu$$

(1)

$\Delta_{\text{окт}} = \dots\dots\dots$ кДж·моль⁻¹

Δ тем выше, чем 1) значительнее расщепление вызванное лигандами, 2) выше заряд (степень окисления) центрального M^{n+} и 3) чем больше размер d -орбиталей, двигаясь вниз по группе. Лиганды разделяют на лиганды сильного и слабого поля, которые характеризуются *спектрохимическим рядом*:

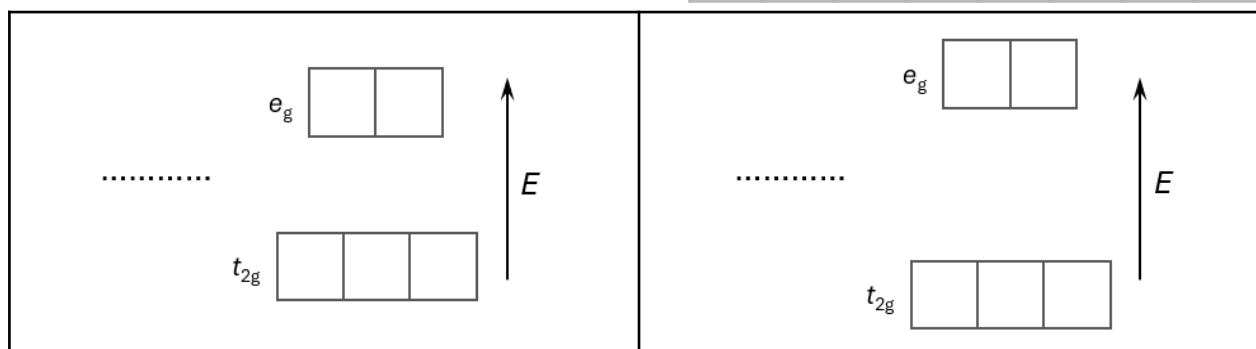


В случае слабого поля, электроны по возможности располагаются в орбиталях по-одиночке, следуя правилу Хунда. Такие комплексы с максимальным количеством неспаренных электронов называют *высокоспиновыми*. Лиганды сильного поля дают *низкоспиновые* комплексы, где электроны прежде всего заполняют нижние электронные уровни.

- i) Прусская синь - это соединение глубоко синего цвета, чью водорастворимую коллоидную форму описывает формула $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нерастворимую форму $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Напиши на пунктирной линии, октаэдрическое расщепление какого иона (Fe^{2+} или Fe^{3+}) изображено на орбитальной диаграмме и заполни схему электронами, используя стрелочки.

(1)

--	--	--	--	--	--	--	--



В зависимости от взаимодействия с магнитным полем, соединения можно разделить на две группы: *парамагнитные* вещества содержат электроны с неспаренным спином, которые движутся в направлении магнитного поля, а *диамагнитные* вещества содержат только спаренные электроны, которые движутся против магнитного поля.

j) Определи какие свойства описывают следующие комплексные ионы. Поставь крестиком каждую подходящую клетку. (2)

	$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Высокоспиновый				
Низкоспиновый				
Парамагнитный				
Диамагнитный				

Энергия стабилизации кристаллического поля (CFSE) показывает, на сколько *d*-электроны расположенные в расщепленных орбиталях стабилизируют энергию комплекса по сравнению со средним энергетическим уровнем *d*-орбиталей. Например, формула для CFSE тетраэдрического поля выражается так, где n_e и n_t обозначают количество электронов расположенных в соответствующих орбиталях.

$$\text{CFSE} = -0,6\Delta_{\text{тетр}}n_e + 0,4\Delta_{\text{тетр}}n_t$$

В случае, если в орбиталях присутствуют спаренные электроны, то в CFSE следует добавить также параметр энергии спаривания mP , где m - количество пар электронов.

Для тетраэдрических комплексов также действует следующее отношение: $\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9}\Delta_{\text{окт}}$.

k) Рассчитай значения CFSE для **i)** $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ и **ii)** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ CFSE относительно Δ . (1)

i)

CFSE = ...

--	--	--	--	--	--	--	--

ii)

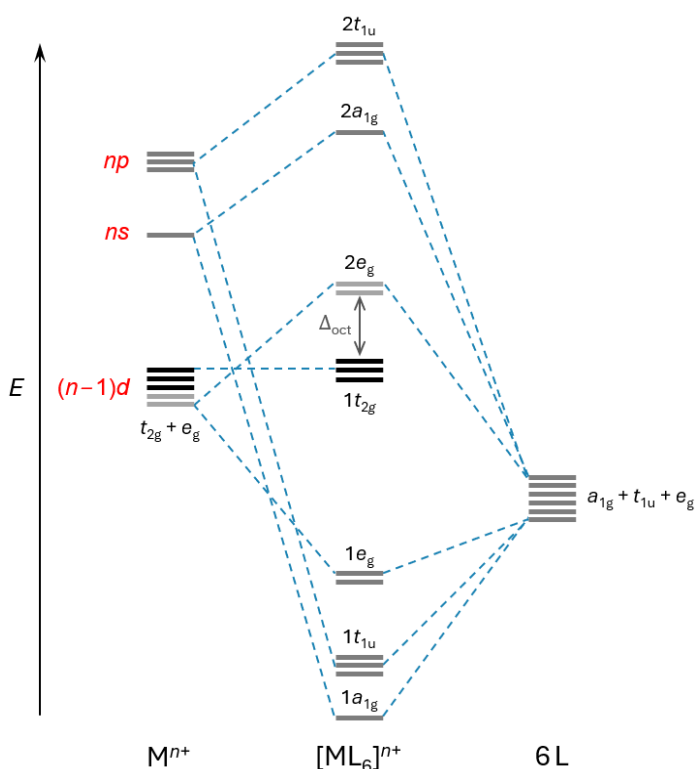
CFSE = ...

- I) Катион металла М в ионе $[\text{MCl}_4]^{2-}$ имеет d^6 электронную конфигурацию. Рассчитай значение CFSE для тетраэдрического комплекс-иона относительно $\Delta_{\text{окт}}$. (1)

CFSE = ...

LFT - это самая современная теория, которая показывает связанность лигандов с атомом или ионом металла через (полярные) ковалентные связи. Для описания электронной структуры таких комплексов из атомных орбиталей конструируются схема электронных уровней молекулярных орбиталей, т.е. МО-диаграмма. Действует правило “При комбинации N атомных орбиталей образуется N молекулярных орбиталей”. При заполнении МО-диаграммы исходят из тех же самых принципов распределения электронов (электронных конфигураций) в атомных орбиталях. На схеме сбоку приведена схема МО-диаграммы для октаэдрического $[\text{ML}_6]^{n+}$ комплекса, где атомные и молекулярные орбитали обозначены черточками. Слева расположены M^{n+} атомные орбитали, справа атомные орбитали шести L лигандов и посередине - молекулярные орбитали комплекса. Пунктирными линиями указано, какие атомные орбитали участвуют в формировании каких молекулярных орбиталей.

На МО-диаграмме можно найти три типа молекулярных орбиталей. Связывающие (*bonding*) орбитали образуют химические связи, стабилизируя тем самым молекулярную структуру. Разрыхляющие (*anti-bonding*) орбитали не участвуют напрямую в образовании связей, при заполнении этих орбиталей электронами структура дестабилизируется. Несвязывающие (*non-bonding*) орбитали не участвуют в образовании связей, из-за чего они не влияют на стабильность и в них могут располагаться пары свободных электронов. *Фронтальными орбиталями* называют молекулярные орбитали, которые участвуют в химических реакциях, в



--	--	--	--	--	--	--	--

зависимости от заполненности электронами их разделяют на два типа: НОМО (*Highest Occupied Molecular Orbital*), т.е. высшая занятая молекулярная орбиталь и LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - низшая молекулярная свободная.

m) Ответь на вопросы про МО-диаграмму $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Поставь крестиком подходящие клетки.
(3)

Какие молекулярные орбитали...	$1a_{1g}$	$1t_{1u}$	$1e_g$	$1t_{2g}$	$2e_g$	$2a_{1g}$	$2t_{1u}$
i) ... заполнены валентными электронами?							
ii) ... связывающие?							
iii) ... Разрыхляющие?							
iv) ... происходят только от <i>d</i> -орбиталей?							
v) ... являются НОМО?							
vi) ... являются LUMO?							