

Βραβείο Νομπέλ Χημείας 2017

«Ανάπτυξη της κρυοηλεκτρονικής μικροσκοπίας για τον υψηλής διακριτικής ικανότητας προσδιορισμό δομής βιολογικών μορίων σε διάλυμα» (βλ. Βραβεία Νομπέλ Χημείας, webpage N. Κλούρας)



**Ζακ Ντιμποσέ
(Jacques Dubochet)**
βιοφυσικός
Πανεπιστήμιο της
Λωζάνης, Ελβετία



**Γιόαχιμ Φρανκ
(Joachim Frank)**
βιοφυσικός
Πανεπιστήμιο
Κολούμπια της
Νέας Υόρκης (ΗΠΑ)



**Ρίσαρντ Χέντερσον
(Richard Henderson)**
μοριακός βιολόγος
Πανεπιστήμιο του
Καίμπριτζ,
Ηνωμένο Βασίλειο

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να μελετήσουμε τις σημαντικότερες ιδιότητες των ΜΜ, όπως σημεία τήξεως, ατομικές ακτίνες (μεγέθη ατόμων), ενέργειες ιοντισμού, πυκνότητες και οξειδωτικές καταστάσεις (αριθμοί οξείδωσης) και να κατανοήσουμε πώς μεταβάλλονται αυτές οι ιδιότητες μέσα στον Περιοδικό Πίνακα, σε συνδυασμό με την ηλεκτρονική δομή των ΜΜ. Επίσης, σκοπός είναι να χρησιμοποιήσουμε τις εν λόγω περιοδικές τάσεις για να εξηγήσουμε μερικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των ΜΜ.

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- ❖ Αναφέρετε τις σημαντικότερες ιδιότητες των MM που μεταβάλλονται περιοδικά μέσα στον ΠΠ.
- ❖ Συσχετίζετε τις τιμές των σ.τ. των MM με την ηλεκτρονική τους δομή.
- ❖ Ορίζετε τους παράγοντες που καθορίζουν τις ατομικές ακτίνες και να εξηγείτε τις τάσεις μεταβολής αυτών μέσα στον ΠΠ.
- ❖ Ερμηνεύετε το φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής και τις επιπτώσεις του σε φυσικές ιδιότητες των MM.
- ❖ Εξηγείτε τις μεταβολές των ενεργειών ιοντισμού των στοιχείων του *d* block.
- ❖ Εξηγείτε τη μεταβολή της πυκνότητας των MM συναρτήσει του ατομικού αριθμού αυτών.
- ❖ Βρίσκετε τους αριθμούς οξειδωσης των MM και να εξηγείτε γιατί αυτοί είναι πολλοί σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία.
- ❖ Αναφέρετε παραδείγματα της καταλυτικής δράσης των MM.

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Αριθμός οξείδωσης
- ❖ Ατομική ακτίνα
- ❖ Δραστικό πυρηνικό φορτίο
- ❖ Ενέργεια ιοντισμού
- ❖ Ιοντική ακτίνα
- ❖ Λανθανιδική συστολή
- ❖ Μεταλλική ακτίνα
- ❖ Ομοιοπολική ακτίνα
- ❖ Πυκνότητα
- ❖ Σημείο τήξεως
- ❖ Σταθερά θωράκισης ή προάσπισης

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

Να θυμηθούμε:

Ποιες είναι οι σημαντικότερες ιδιότητες των ΜΜ που μεταβάλλονται περιοδικά μέσα στον ΠΠ;

1. Σημεία τήξεως
2. Ατομικές ακτίνες (μέγεθος ατόμων)
3. Ενέργειες ιοντισμού
4. Πυκνότητες
5. Οξειδωτικές καταστάσεις (αριθμοί οξείδωσης)

Μαγνητικές ιδιότητες, χρώμα και καταλυτικές ιδιότητες θα συζητηθούν αργότερα.

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

1. Σημεία τήξεως (σ.τ.)

Από πού εξαρτώνται, γενικώς, τα σ.τ. των στερεών;

Από τις δυνάμεις που συγκρατούν τους δομικούς λίθους (άτομα, ιόντα, μόρια) στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού.

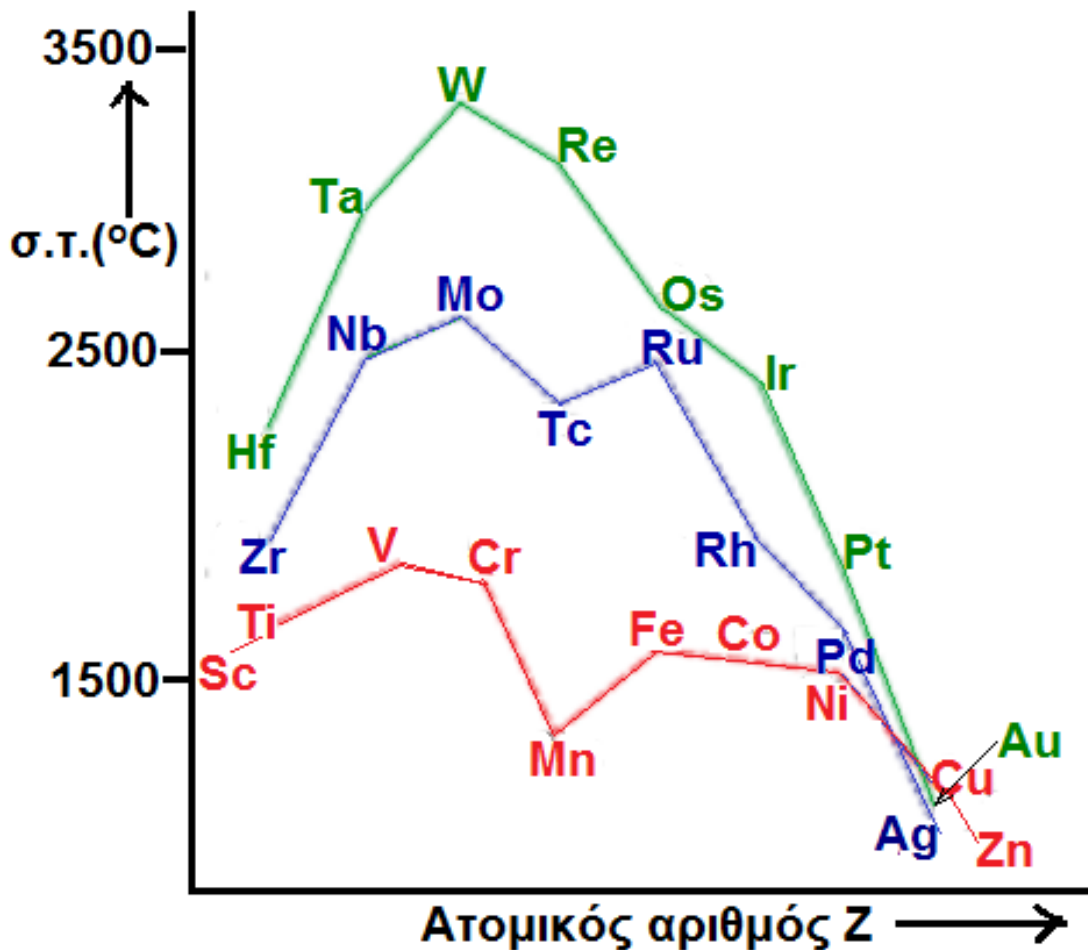
Πώς εξειδικεύεται αυτό στην περίπτωση των MM;

Εδώ, τα σ.τ. εξαρτώνται από την ισχύ του μεταλλικού δεσμού, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται χονδρικά από τον αριθμό των ασύζευκτων d ηλεκτρονίων των μεταλλικών ατόμων.

Π.χ., το Sc, με ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^14s^2$, έχει 1 ασύζευκτο d ηλεκτρόνιο και σ.τ. 1541°C , ενώ το Ti, με ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^24s^2$, έχει 2 ασύζευκτα d ηλεκτρόνια και σ.τ. 1660°C .

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων Σημεία τήξεως (σ.τ.)

Η γραφική παράσταση των σ.τ. των ΜΜ έναντι του ατομικού τους αριθμού Z είναι η παρακάτω:



Ερώτηση 3.1

Είναι η αύξηση του σ.τ. των ΜΜ ανάλογη του ατομικού αριθμού Z;
Πού παρατηρούνται εξαιρέσεις;
Υπάρχει εξήγηση γι' αυτές;
Πώς εξηγείται η χρήση του W στους λαμπτήρες πυρακτώσεως;

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

2. Ατομικές ακτίνες

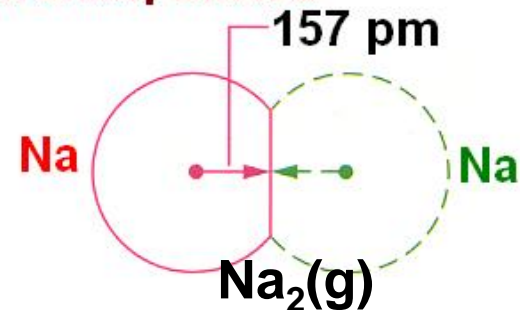
Ομοιοπολική ακτίνα = το $\frac{1}{2}$ της απόστασης δύο ομοιοπυρηνικών ατόμων ενωμένων με απλό χημικό δεσμό.

Μεταλλική ακτίνα = το $\frac{1}{2}$ της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο ατόμων που βρίσκονται σε επαφή στο μεταλλικό πλέγμα.

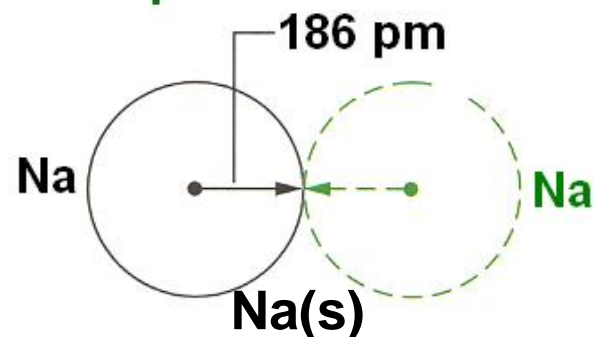
Ατομική ακτίνα = η μεταλλική ακτίνα, αν πρόκειται για μέταλλα, ή η ομοιοπολική ακτίνα για όλες τις άλλες περιπτώσεις, πλην των ιοντικών ενώσεων.

Ιοντική ακτίνα = η συνεισφορά ενός ιόντος στην απόσταση μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ιόντων σε μια στερεά ιοντική ένωση.

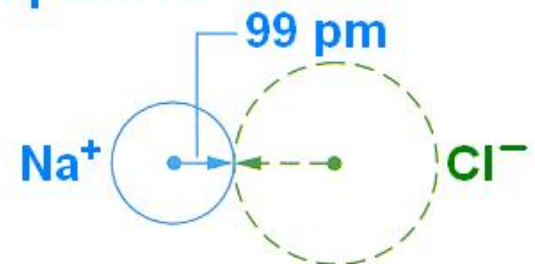
Ομοιοπολική ακτίνα



Μεταλλική ακτίνα



Ιοντική ακτίνα



Συγκρίσεις ...

Απεικόνιση ατομικών ακτίνων των στοιχείων των κυρίων ομάδων

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Περίοδος 1	H							He
Περίοδος 2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Περίοδος 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Περίοδος 4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Περίοδος 5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Περίοδος 6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Γενικές τάσεις μεταβολής των ατομικών ακτίνων

1. Μέσα σε μια περίοδο, η ατομική ακτίνα τείνει να **ελαττώνεται** από αριστερά προς τα δεξιά
2. Μέσα σε μια ομάδα, η ατομική ακτίνα τείνει να **αυξάνεται** από πάνω προς τα κάτω

Παράγοντες που καθορίζουν την ατομική ακτίνα

Είναι οι παράγοντες που καθορίζουν το μέγεθος του εξώτερου τροχιακού του ατόμου:

1. ο κύριος κβαντικός αριθμός (n)

2. το δραστικό πυρηνικό φορτίο Z_{eff} = το θετικό φορτίο που δρα από πλευράς πυρήνα πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο, μειωμένο όμως σε σχέση με το πραγματικό πυρηνικό φορτίο, λόγω της θωράκισης που δημιουργεί κάθε ηλεκτρόνιο που παρεμβάλλεται ανάμεσα στον πυρήνα και το θεωρούμενο ηλεκτρόνιο.

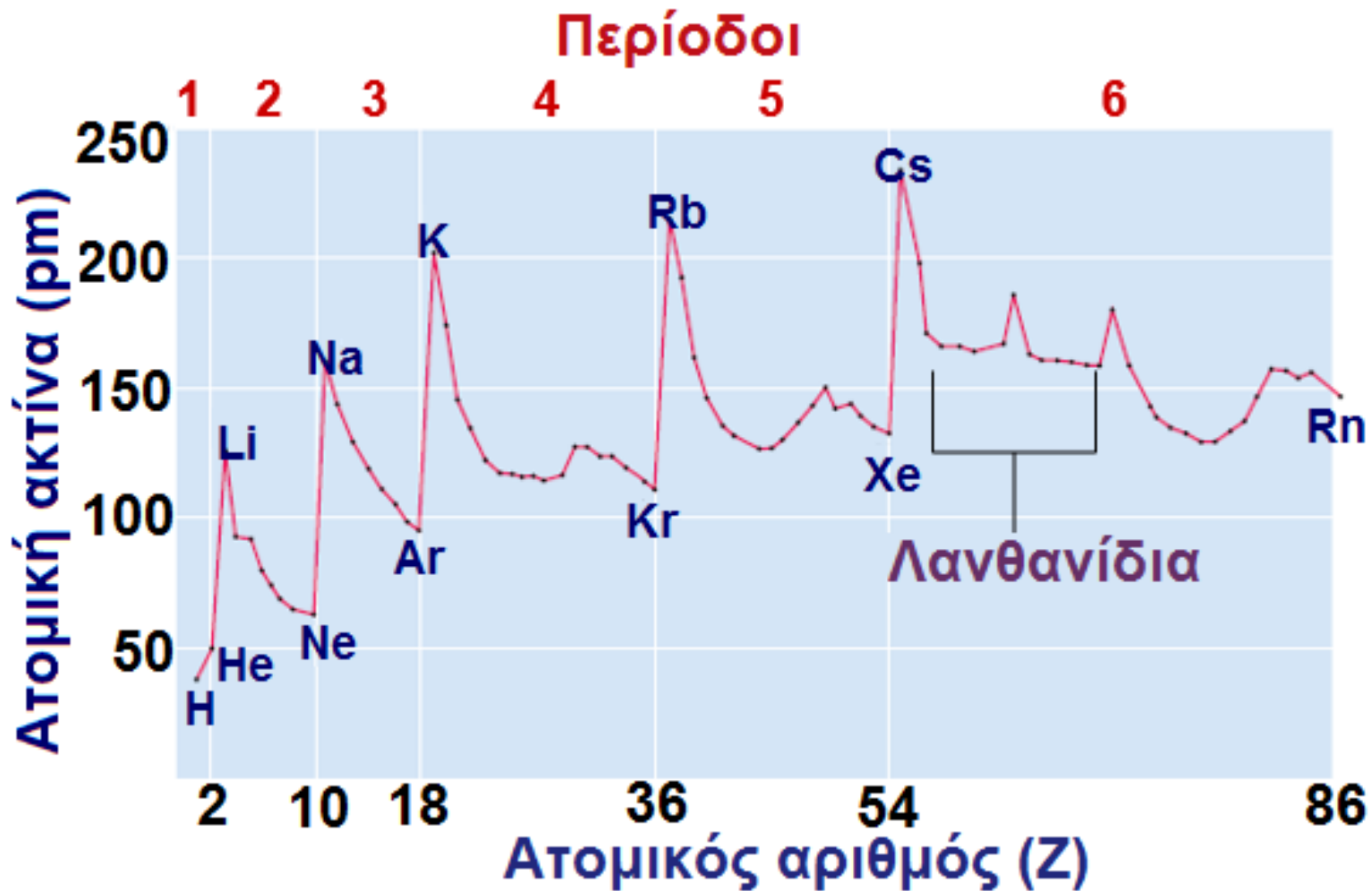
$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

σ = σταθερά θωράκισης, ή προάσπισης.

σ : εξαρτάται από τον αριθμό των παρεμβαλλόμενων e και από τον τύπο του υποφλοιού (s, p, d, f) στον οποίο ευρίσκονται τα e

Αξίζει να θυμόμαστε: το Z_{eff} μέσα σε μια περίοδο αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ μέσα σε μια ομάδα παραμένει σχεδόν σταθερό.

Ατομική ακτίνα έναντι ατομικού αριθμού



Η καμπύλη είναι περιοδική: κάθε περίοδος αρχίζει με άτομο της Ομάδας 1A και η ατομική ακτίνα τείνει να μειώνεται μέχρι το άτομο της Ομάδας 8A

Εξήγηση των τάσεων μεταβολής των ατομικών ακτίνων

Για τα στοιχεία των κυρίων ομάδων:

Μέσα σε μια περίοδο και από αριστερά προς τα δεξιά:

Ο n παραμένει σταθερός. Όμως, το Z_{eff} αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και η έλξη του πυρήνα πάνω στο εξώτερο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα στον Π.Π.

Μέσα σε μια ομάδα και από πάνω προς τα κάτω:

Το Z_{eff} παραμένει σχεδόν σταθερό. Όμως, ο n αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και η απόσταση από το κέντρο του πυρήνα μέχρι την περιοχή του εξώτερου ηλεκτρονίου, δηλαδή η ατομική ακτίνα αυξάνεται.

Εξήγηση των τάσεων μεταβολής των ατομικών ακτίνων

Για τα μεταβατικά μέταλλα (MM)

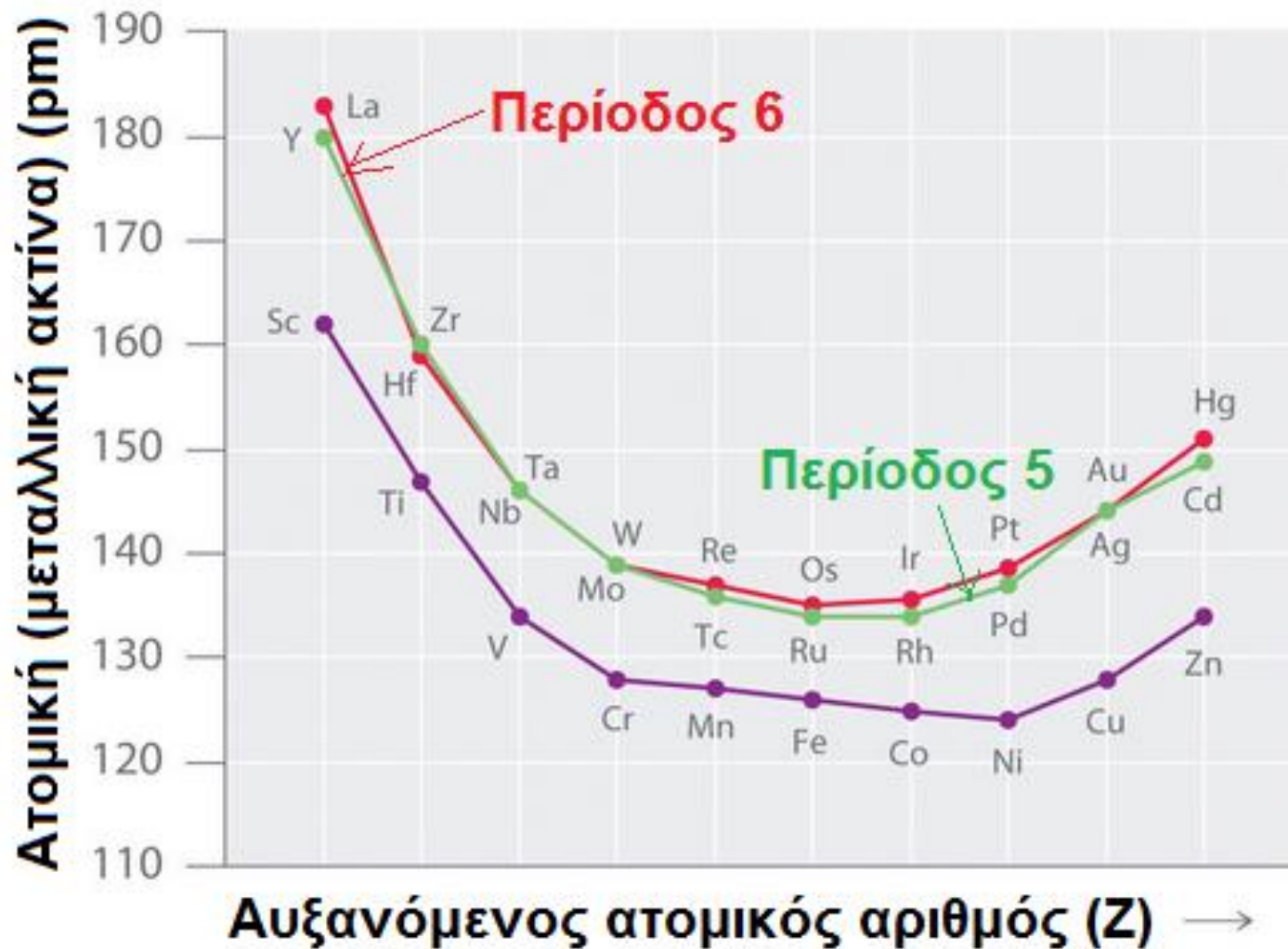
Κατά μήκος μιας σειράς MM, η ατομική ακτίνα **αρχικά ελαττώνεται σημαντικά**, λόγω αυξανόμενου Z_{eff} , **μετά ελαττώνεται ελαφρά και προς το τέλος της σειράς αυξάνεται.**

Πώς ερμηνεύεται αυτή η αύξηση προς το τέλος της σειράς;

Ο λόγος είναι ότι στα στοιχεία αυτά συμπληρώνονται τα εσωτερικά d τροχιακά, οπότε η θωράκιση του Z_{eff} ενισχύεται και η επίδρασή του πάνω στα εξώτατα s ηλεκτρόνια, που καθορίζουν και την ατομική ακτίνα, μειώνεται.

Όταν πληθύνουν τα d ηλεκτρόνια, η μείωση της δράσης του Z_{eff} πάνω στα εξώτατα s ηλεκτρόνια σημαίνει αύξηση της ατομικής ακτίνας.

Ατομικές ακτίνες των ΜΜ των Περιόδων 4, 5 και 6



Παρατηρούμε ότι τα στοιχεία των Περιόδων 5 και 6 της ίδιας ομάδας έχουν περίπου τις ίδιες ακτίνες, πχ. Zr (145 pm) και Hf (146 pm). Που οφείλεται αυτό;

Τι είναι και πού οφείλεται η λανθανιδική συστολή

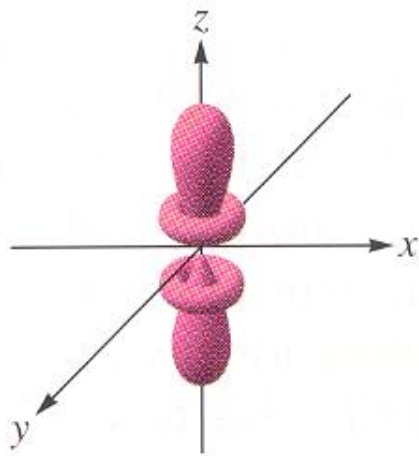
Λανθανιδική συστολή: η μεγαλύτερη από την αναμενόμενη ελάττωση των ατομικών και ιοντικών ακτίνων των λανθανιδίων από τον ατομικό αριθμό 57 (La) έως 71 (Lu), η οποία οδηγεί σε μικρότερες από τις αναμενόμενες ατομικές και ιοντικές ακτίνες για τα επόμενα στοιχεία, αρχής γενομένης με το άφνιο (Hf, Z=72).

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
188	182	183	182	181	180	204	180
Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu		
178	177	176	175	194	173		

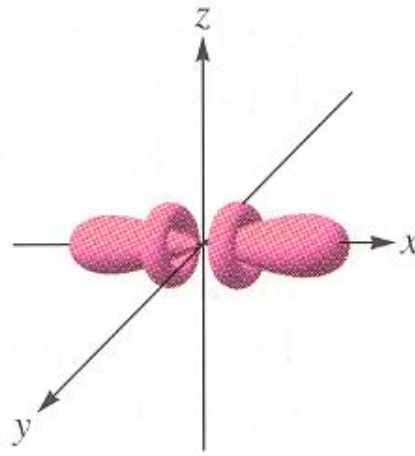
Ατομικές ακτίνες (r) των λανθανιδίων σε pm.

Οφείλεται στην ελλιπή θωράκιση του πυρηνικού φορτίου από τα διάχυτα $4f$ ηλεκτρόνια. Έτσι, τα $6s$ ηλεκτρόνια που καθορίζουν το μέγεθος του ατόμου, έλκονται ισχυρότερα προς τον πυρήνα οδηγώντας σε μια μικρότερη από την αναμενόμενη ατομική ακτίνα.

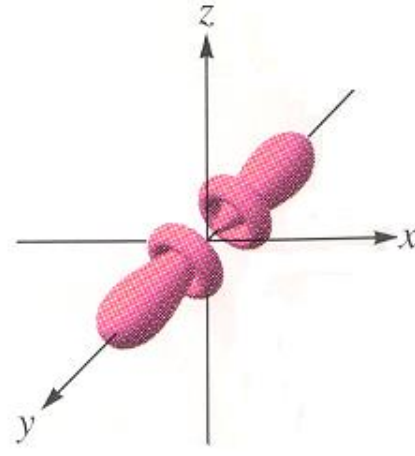
Τα επτά τροχιακά 4f



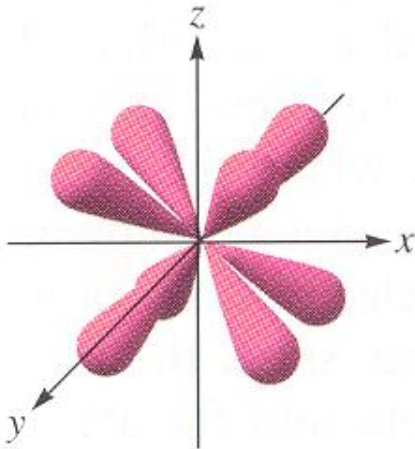
$$f_{z^3 - \frac{3}{5}zr^2}$$



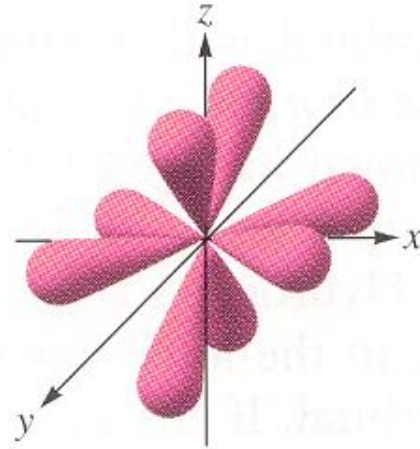
$$f_{x^3 - \frac{3}{5}xr^2}$$



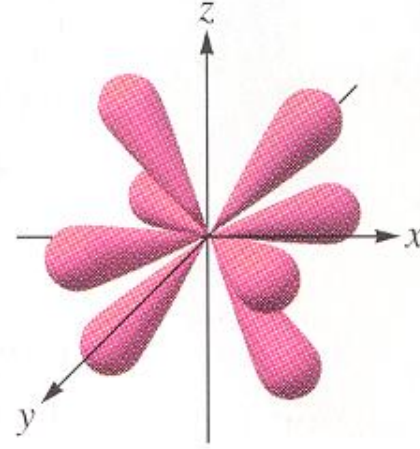
$$f_{y^3 - \frac{3}{5}yr^2}$$



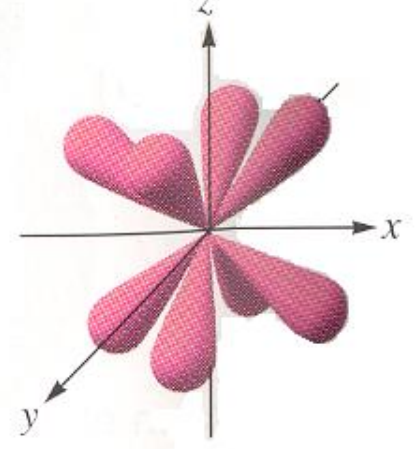
$$f_{xyz}$$



$$f_{y(x^2 - z^2)}$$



$$f_{x(z^2 - y^2)}$$



$$f_{z(x^2 - y^2)}$$

Ερμηνεία της λανθανιδικής συστολής στο παράδειγμα Zr - Hf

Τα ΜΜ Ti, Zr και Hf ανήκουν στην ίδια ομάδα (4B).

Μέσα στην ίδια ομάδα, η ατομική ακτίνα (r) αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω: Ti (147 pm), Zr (160), Hf (159 pm).

Η διαφορά Δr Ti – Zr (13 pm) θεωρείται κανονική.

Όμως, η Δr Zr – Hf είναι πρακτικά μηδενική. Γιατί;

Μέσα στην ίδια περίοδο, η ατομική ακτίνα (r), για τα ΜΜ των Περιόδων 4 και 5, ελαττώνεται ελαφρώς από αριστερά προς τα δεξιά.

Όμως, στην Περίοδο 6, μετά το Ba, παρεμβάλλονται τα 14 λανθανίδια, τα οποία μειώνουν τις ακτίνες κατά 15 pm, οπότε φθάνοντας στο Hf, η αύξηση σε r , που θα είχαμε λόγω αλλαγής περιόδου (~13 pm), ισοφαρίζεται από τη μείωση των r , λόγω λανθανιδικής συστολής.

Άσκηση 3.2

Το ζirkόνιο ανακαλύφθηκε το 1789 από τον Γερμανό χημικό Κλάπροτ (Martin Heinrich Klaproth) στο Βερολίνο στο ορυκτό ζirkονίτης (zircon, $ZrSiO_4$) ως οξείδιο του ζirkονίου(IV) (ζirkονία, ZrO_2).

Το άφνιο ανακαλύφθηκε το 1923, δηλ. 134 (!) χρόνια αργότερα, από τον Ολλανδό φυσικό Κόστερ (Dirk Coster) και τον Ούγγρο χημικό Χέβεσου (Georg von Hevesy) στο εργαστήριο του γνωστού για την ατομική του θεωρία Δανού φυσικού Μπορ (Niels Bohr) στην Κοπεγχάγη.

Ο Μπορ υποστήριζε ότι το στοιχείο με $Z = 72$ πρέπει να ανήκει στην Ομάδα 4 ή 4B και το πιθανότερο είναι να συνυπάρχει με ζirkόνιο παρά με σπάνιες γαίες. Πράγματι, το άφνιο βρέθηκε στο ορυκτό ζirkονίτης ($ZrSiO_4$), φασματοσκοπικά με ακτίνες X.

Προσπαθήστε να δώσετε μια χημική εξήγηση, γιατί η ανακάλυψη του αφνίου καθυστέρησε τόσο πολύ.

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

3. Ενέργειες ιοντισμού

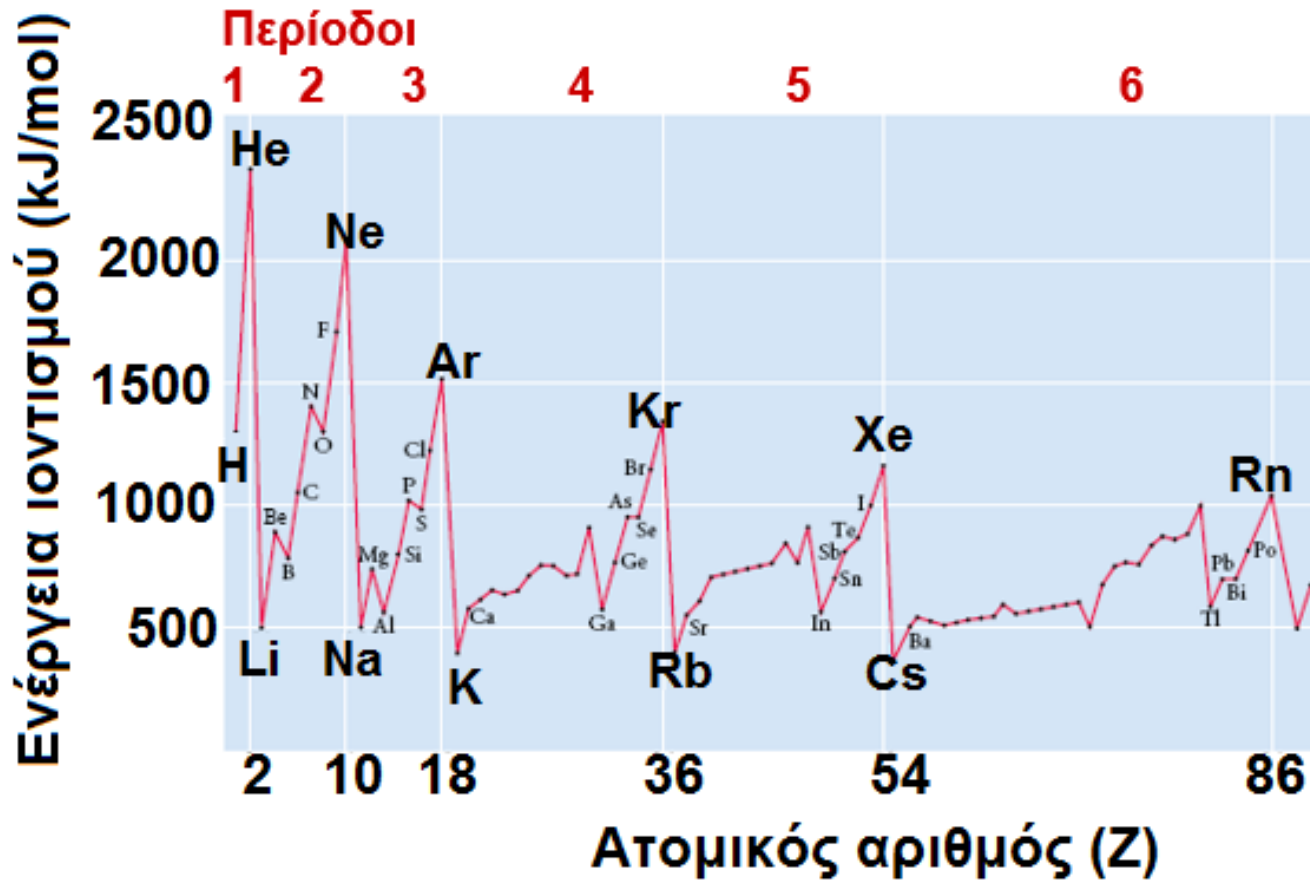
Θυμηθείτε!

Ενέργεια πρώτου ιοντισμού (I_1): η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να αποσπασθεί το πιο χαλαρά συγκρατούμενο ηλεκτρόνιο (δηλαδή το εξώτερο ηλεκτρόνιο) από το ουδέτερο άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση.

Ανάλογα ορίζονται οι ενέργειες δεύτερου (I_2), τρίτου (I_3) ... ιοντισμού



Πώς μεταβάλλονται οι τιμές I συναρτήσει του Z



Παρατηρούμε ότι οι τιμές τείνουν να αυξάνονται μέσα σε κάθε περίοδο, με εξαίρεση κάποιες μικρές μειώσεις στις ενέργειες ιοντισμού των στοιχείων 3A και 4A. Μεγάλες πτώσεις έχουμε, όταν ξεκινά μια νέα περίοδος. Μέσα σε μια ομάδα, η I_1 μειώνεται από πάνω προς τα κάτω.

Εξήγηση των τάσεων μεταβολής της ενέργειας ιοντισμού

Ένα e έλκεται τόσο πιο ισχυρά από τον πυρήνα, όσο μεγαλύτερο είναι το Z_{eff} και όσο μικρότερη είναι η ατομική ακτίνα. Γενικά ισχύει:

Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω:
Η ατομική ακτίνα αυξάνεται, ενώ το Z_{eff} παραμένει σχεδόν αμετάβλητο \Rightarrow η I_1 ελαττώνεται

Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π. και από αριστερά προς τα δεξιά:
Η ατομική ακτίνα ελαττώνεται, ενώ το Z_{eff} αυξάνεται \Rightarrow η I_1 αυξάνεται.

Εξαιρέσεις: π.χ. $I_1(\text{Be}) (2s^2) > I_1(\text{B}) (2s^2 2p^1)$

Το $2p$ e στο B προασπίζεται αποτελεσματικά από τα $2s$ e \Rightarrow ευκολότερη απόσπαση \Rightarrow μικρότερη I_1 .

$$I_1(\text{N}) (2s^2 2p^3) > I_1(\text{O}) (2s^2 2p^4)$$

Για τον ίδιο υποφλοιό, συζευγμένα e απωθούνται. Αυξημένη άπωση συνεπάγεται ευκολότερη απόσπαση \Rightarrow μικρότερη I_1 .

Ενέργειες πρώτου ιοντισμού (I_1 σε kJ/mol) των MM

Στοιχεία κύριας ομάδας, π.χ. Ομάδα IA: Τιμές (I_1)

Li (519), Na(494), K(418), Rb (402), Cs (376) \Rightarrow ραγδαία ελάττωση

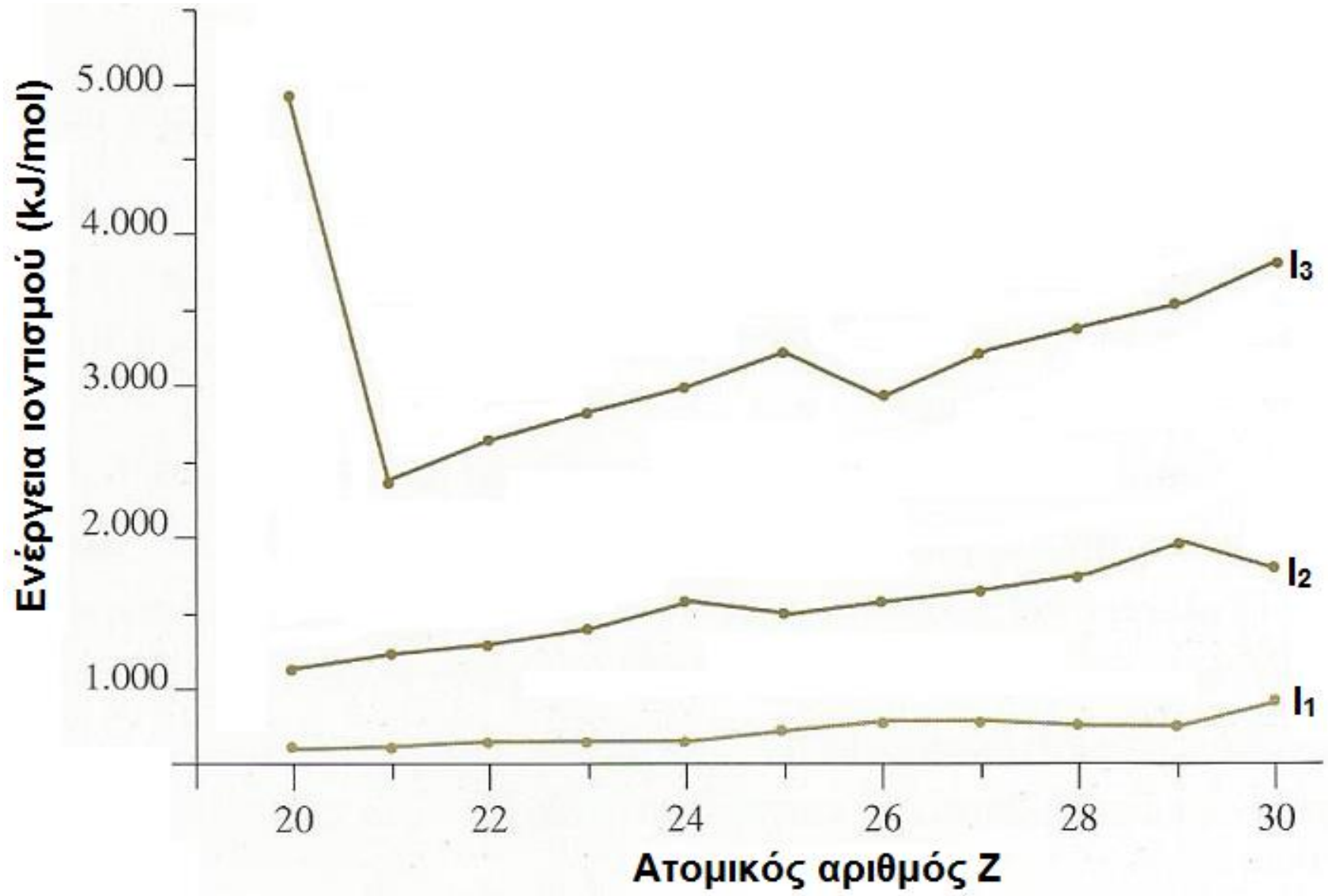
Στοιχεία MM: 6^η Περίοδος μετά το La: Όχι μόνο δεν έχουμε ελάττωση, αλλά παρατηρούμε αύξηση (!), π.χ. Zr (660), Hf (680)

Περίοδος	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB
Τέταρτη	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 652	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 745	Zn 906
Πέμπτη	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 731	Cd 868
Έκτη	La 538	Hf 680	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007

Άσκηση 3.3 Εξηγήστε την ανωτέρω «ανωμαλία». Θυμηθείτε τη λανθανιδική συστολή!

! Οι υψηλές ενέργειες ιοντισμού των στοιχείων της 6ης περιόδου από το όσμιο μέχρι τον υδράργυρο είναι, αναμφίβολα, ένας καθοριστικός παράγοντας της σχετικά χαμηλής δραστηριότητας αυτών των στοιχείων.

Ενέργειες ιοντισμού I_1 , I_2 , I_3 των ΜΜ της 1^{ης} σειράς



Άσκηση 3.4 Εξηγείστε την τεράστια διαφορά των τιμών I_3 των ΜΜ της 1^{ης} σειράς σε σχέση με αυτή του στοιχείου με $Z = 20$.

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

4. Πυκνότητες

Θυμηθείτε: πυκνότητα $d = m / V \Rightarrow$ η d μεγαλώνει, όσο μεγαλώνει το m και όσο ελαττώνεται το V .

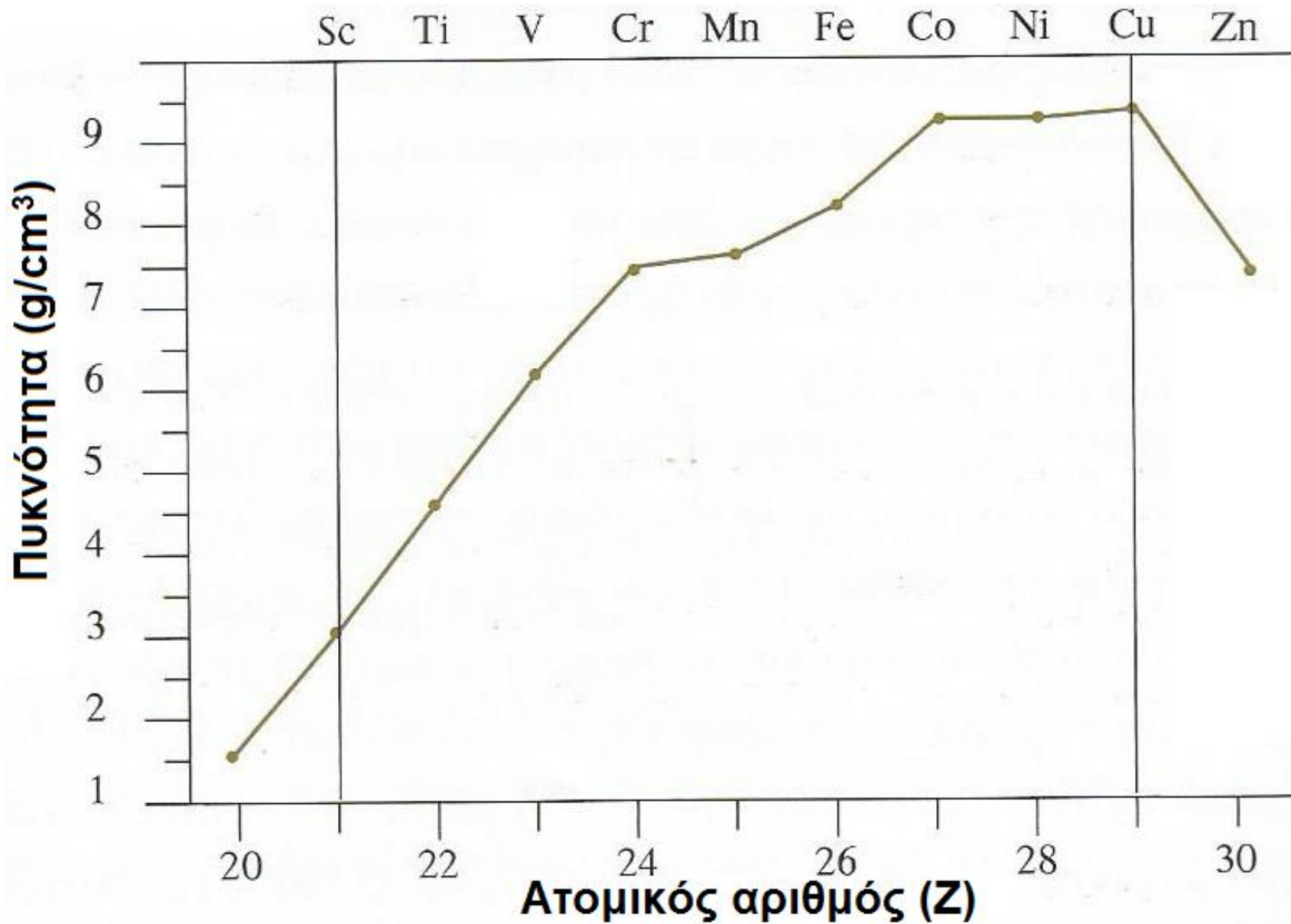
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την πυκνότητα ενός μετάλλου:

1. Ατομική μάζα
2. Ατομική ακτίνα (καθορίζει τον όγκο κάθε ατόμου)
3. Κρυσταλλική δομή (καθορίζει τον αριθμό των ατόμων ανά μονάδα όγκου)

Άρα, οι πυκνότητες των ΜΜ, γενικά, θα αυξάνονται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα σε μια περίοδο, αφού κατ' αυτήν την κατεύθυνση οι ατομικές ακτίνες ελαττώνονται.

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

Μεταβολή της d των ΜΜ της 1^{ης} σειράς συναρτήσει του Z



Οι πυκνότητες των ΜΜ σε g/cm³

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2,99	4,50	5,96	7,15	7,3	7,86	8,86	8,90	8,92	7,14
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4,5	6,49	8,57	10,2	11,5	12,3	12,4	12,0	10,5	8,64
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6,15	13,3	16,6	19,4	20,5	22,5	22,4	21,5	19,3	13,5

Άσκηση 3.5 Γιατί οι πυκνότητες των ΜΜ της 3^{ης} σειράς είναι σχεδόν διπλάσιες από εκείνες των ΜΜ της 2^{ης} σειράς; Πόσα kg ζυγίζει 1 L (α) νερό, (β) υδράργυρος, (γ) όσμιο;

Περιοδικές τάσεις ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων

5. Οξειδωτικές καταστάσεις (αριθμοί οξείδωσης)

Θυμηθείτε: Πώς ορίζεται ο αριθμός οξείδωσης (α.ο.) ενός στοιχείου μέσα σε μια χημική ένωση;

Ο αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου μέσα σε μια ένωση είναι το φορτίο που θα είχε το άτομο, αν τα ηλεκτρόνια από κάθε δεσμό στον οποίο συμμετέχει το άτομο αυτό, θεωρούντο ότι ανήκουν εξ ολοκλήρου στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του δεσμού.

Από τον παραπάνω ορισμό προκύπτουν κατά σειρά προτεραιότητας επτά κανόνες για την εύρεση του αριθμού οξείδωσης ενός ατόμου.

Για μια λεπτομερή παρουσίαση του α.ο., βλ.

<http://www.klouras.chem.upatras.gr/el/emvathynseis.html>

Ποιος είναι ο α.ο. του Mn στο υπερμαγγανικό ιόν, MnO_4^- ;
Ο α.ο. του O είναι -2 και του Mn είναι x . Θα ισχύει: $x + 4(-2) = -1$ (κανόνας 2). Άρα, $x = +7$.

Θυμηθείτε: (α) Ο α.ο. δεν συμπίπτει με το τυπικό φορτίο

(β) Ο α.ο. ενός μονατομικού ιόντος συμπίπτει με το φορτίο του.

Ποιους αριθμούς οξείδωσης εμφανίζουν τα MM;

Για τα MM, η εμφάνιση πολλών α.ο. αποτελεί κανόνα.

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							+1	+1	
+3	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

Οι α.ο. των MM της 1^{ης} σειράς. Σε κύκλο, οι συνηθισμένοι α.ο.

Παρατηρούμε: (α) Ο +3 για Sc και ο +2 για Zn, οι μοναδικοί α.ο.
(β) Ο +2 είναι κοινός α.ο. (πλην Sc). Απώλεια των 4s ηλεκτρονίων.
(γ) Ο ανώτατος α.ο. συμπίπτει με τον αριθμό της ομάδας (έως Mn)
Αντιστοιχεί στην απώλεια όλων των 3d και 4s ηλεκτρονίων.

Ποιους αριθμούς οξείδωσης εμφανίζουν τα MM;

Άλλες σημαντικές παρατηρήσεις για τους α.ο. των MM

(α) Αν και ο ανώτατος α.ο. +8 για τον Fe είναι άγνωστος, για τα άλλα στοιχεία της στήλης, Ru και Os, έχει ιδιαίτερη σημασία.

(β) Οι υψηλοί α.ο. αποκτούν μεγαλύτερη σημασία, καθώς ο ατομικός αριθμός των στοιχείων μεγαλώνει. Π.χ., οι α.ο. +2, +3 και +6 έχουν για το Cr την ίδια σημασία, όμως για τα βαρύτερα μέλη Mo και W, ο α.ο. +6 παίζει πρωτεύοντα ρόλο.

(Αντίθετα με ότι ισχύει για τα στοιχεία των κυρίων ομάδων!)

(γ) Επιπλέον α.ο. (0 και αρνητικούς!) έχουμε σε μεταλλο-καρβονυλικά ανιόντα $V(CO)_6^-$, $Cr(CO)_5^{2-}$, $Mn(CO)_4^{3-}$ και $Fe(CO)_4^{2-}$. Οι α.ο. των V, Cr, Mn και Fe είναι -1, -2, -3 και -2, αντίστοιχα.

(δ) Το σθένος έχει καταργηθεί. Όμως, εξακολουθούμε και σήμερα να χρησιμοποιούμε τους όρους «ενώσεις του δισθενούς νικελίου, του τρισθενούς σιδήρου και του εξασθενούς χρωμίου», αντί των όρων «ενώσεις του νικελίου(II), του σιδήρου(III) και του χρωμίου(VI)».

(ε) Οι α.ο. αποτελούν επίσης μια περιοδική ιδιότητα, όπως η ατομική ακτίνα, η ενέργεια ιοντισμού κ.λπ.

Αριθμοί οξειδωσης των ΜΜ

Ασκήσεις

3.6 Να βρεθεί ο αριθμός οξειδωσης (α.ο.) των ΜΜ στις ενώσεις:
 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, OsO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4VO_3 , $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$,
 TiOBr_2 , $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$, Cs_2CoF_6 , $\text{NiO}(\text{OH})$

3.7 Από τις παρακάτω ενώσεις του βαναδίου, ποια πιστεύετε ότι δεν μπορεί να υπάρχει;

(α) K_4VO_4 , (β) VOF_2 , (γ) Na_3VO_4 , (δ) $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_4$

3.8 Γράψτε τους τύπους τριών ενώσεων του τεχνητίου που να αντιστοιχούν στους τύπους τριών γνωστών ενώσεων του μαγγανίου.

Καταλυτικές ιδιότητες των MM

Μερικά MM και ενώσεις αυτών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως καταλύτες

<u>MM</u>	<u>Καταλύτης</u>	<u>Χρήση</u>
Ti	TiCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₃	Πολυμερισμός αιθυλενίου (PE)
V	V ₂ O ₅	Παρασκευή H ₂ SO ₄ (μέθοδος επαφής) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
Fe	Fe / Fe ₂ O ₃	Παρασκευή αμμωνίας (μέθοδος Haber) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
Ni	Ni	Υδρογόνωση ελαίων (π.χ. μαργαρίνη)
Cu	Cu / CuO	Αφυδάτωση αλκοολών, παρασκευή ακεταλδεΐδης
Pt	Pt	Παρασκευή HNO ₃ (Μέθοδος Ostwald) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (παρουσία Pt) $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ (+ H ₂ O) → HNO ₃

Καταλυτικές ιδιότητες των MM

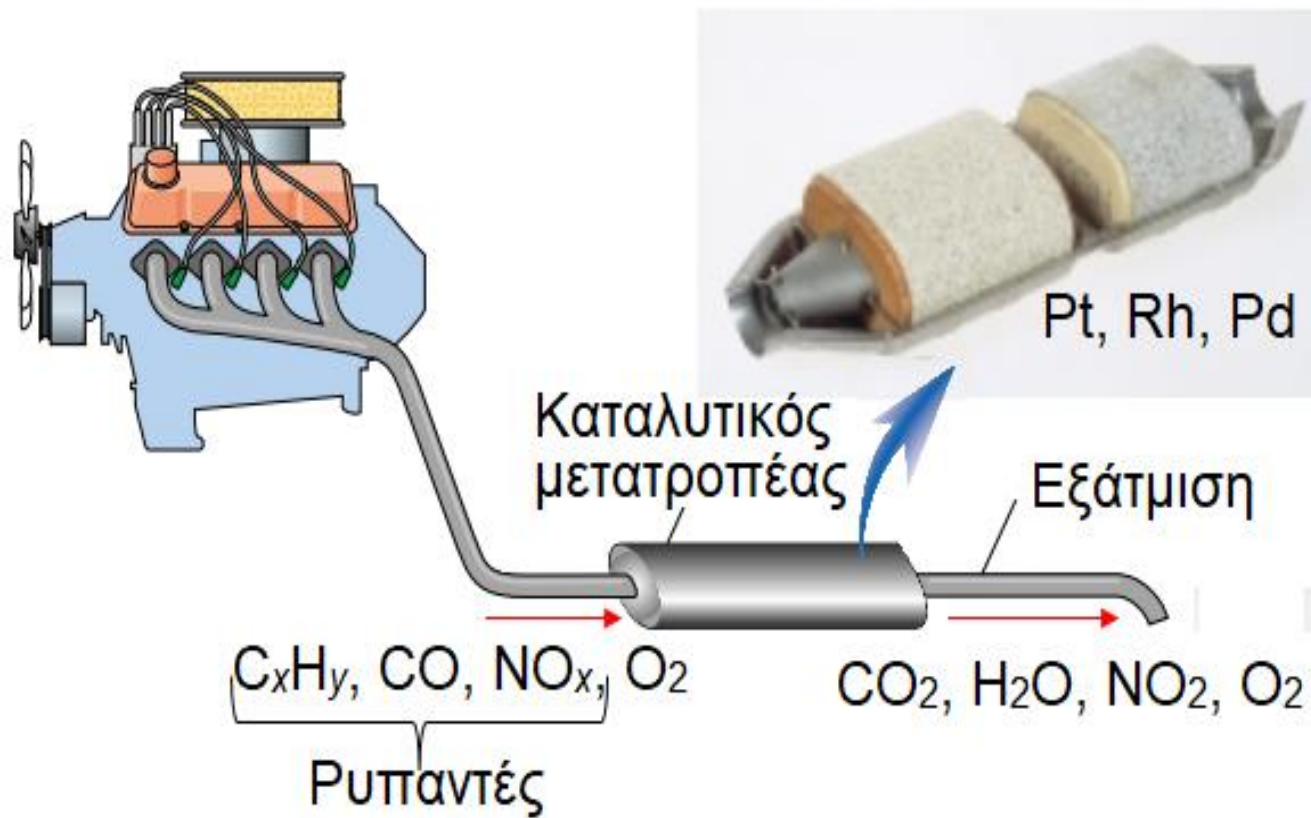
Τι περιέχουν οι καταλύτες αυτοκινήτων;

Ποια είναι η δράση τους;

Γιατί, μετά από χρόνια, πρέπει να αντικαθίστανται;



Καταλυτικές ιδιότητες των ΜΜ



Αντιδράσεις μέσα στον καταλυτικό μετατροπέα:



Καταλυτικές ιδιότητες των ΜΜ

23 <u>V</u>		25 <u>Mn</u>	26 <u>Fe</u>	27 <u>Co</u>	28 <u>Ni</u>	29 <u>Cu</u>	30 <u>Zn</u>
	42 <u>Mo</u>	Βιοκαταλυτικά Μεταβατικά Μέταλλα					
	74 <u>W</u>						

Δράση: ως ωσμωτικοί ρυθμιστές και ως καταλυτικά κέντρα για εκατοντάδες κυτταρικές αντιδράσεις.

Η σημασία των μετάλλων στη βιολογική κατάλυση: πάνω από το 1/3 όλων των χαρακτηρισμένων ενζύμων είναι μεταλλοένζυμα.

Τεράστιος ο ρόλος των μεταλλοενζύμων που περιέχουν Fe, Mo, Mn, Ni και Cu στην ανακύκλωση του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου, του οξυγόνου και του θείου στην επιφάνεια της Γης.

Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

**3.9 Ποιο άτομο στα παρακάτω ζεύγη έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα; (α) Co ή Rh, (β) Co ή Ru, (γ) V ή Ta, (δ) V ή Zr
Δικαιολογήστε την απάντησή σας.**

3.10 Γράψτε τους απλούστερους τύπους που περιμένετε για τρία οξειδία του βαναδίου.

3.11 Κατατάξτε κατά σειρά αυξανόμενου μεγέθους τα άτομα των στοιχείων Sc, Mn, Ti, V.

**3.12 Βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του MM στις ακόλουθες ενώσεις: KVO_3 , Nb_2O_5 , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ti}(\text{OH})_4]^+$, $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, HfO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Mo_4O_{12} , NH_4TcO_4 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Hg_2Cl_2
Ποια από τις παραπάνω ενώσεις δεν είναι δυνατόν να υπάρχει;**

3.13 Αναφέρετε τρεις καταλύτες που να περιέχουν MM. Ποιες αντιδράσεις καταλύουν;

Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

3.14 Σύμφωνα με την αρχή της δόμησης, ποια είναι η ηλεκτρονική δομή του ατόμου του τεχνητίου;

3.15 Το υψηλότερο σ.τ. από τα μέταλλα της 5ης περιόδου έχει το μολυβδένιο. Εξηγήστε γιατί αυτό είναι αναμενόμενο.

3.16 Ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο έχουν παρόμοιες ιδιότητες και μερικές φορές εξετάζονται μαζί ως "τριάδα του σιδήρου". Για παράδειγμα, όλα είναι αρκετά δραστικά μέταλλα και αντιδρούν με οξέα παρέχοντας υδρογόνο και ιόντα +2. Εκτός από τα ιόντα +2, υπάρχουν και πολλές σημαντικές ενώσεις αυτών των μετάλλων στην οξειδωτική κατάσταση +3. Εξηγήστε γιατί τα στοιχεία αυτά μοιάζουν μεταξύ τους.

3.17 Το παλλάδιο και ο λευκόχρυσος μοιάζουν πολύ μεταξύ τους. Με τα περισσότερα οξέα δεν αντιδρούν. Όμως το νικέλιο που είναι στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα είναι ένα δραστικό μέταλλο. Εξηγήστε γιατί υπάρχει αυτή η διαφορά.

Catalytic Converter

