

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ (05/02/2018)

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ

ΕΞΑΜΗΝΟ ΣΠΟΥΔΩΝ

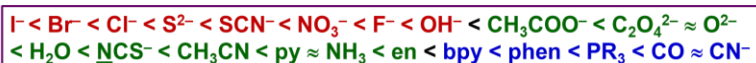
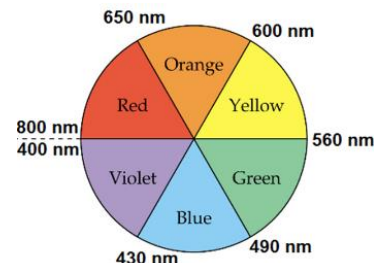
Οδηγίες εξετάσεως

Θέματα 1-8: Οι σωστές επιλογές είναι από μία έως δύο. Σημειώστε Χ στον κύκλο με τη σωστή ή τις σωστές επιλογές σας.

Θέματα 9 και 10: Αιτιολογίστε λεπτομερώς την απάντησή σας.

Βαθμολόγηση: Κάθε σωστή επιλογή για τα θέματα 1-8, βαθμολογείται με 10. Για κάθε εσφαλμένη απάντηση, αφαιρούνται 3,3 μονάδες. Στις ερωτήσεις με δύο σωστές επιλογές δίνονται: 10 μονάδες για δύο σωστές, 5 μονάδες για μία σωστή, 0 μονάδες για μία σωστή και μία λάθος και 0 μονάδες για την περίπτωση που δεν δίνεται καμία απάντηση. Καθένα από τα θέματα 9 και 10, εφόσον απαντηθεί σωστά, λαμβάνει 20 μονάδες. Άριστα είναι το 120 και βάση είναι το 60. Καλή επιτυχία!

Δεδομένα: Η φασματοχημική σειρά και ο δίσκος του Νεύτωνα.



ΘΕΜΑΤΑ

1. Από τις ακόλουθες ενώσεις του χρωμίου, ποια ένωση πιθανότατα δεν υπάρχει;

- $HCr_2O_7^-$ $Cr(CO)_6$ NH_4CrO_4 $CrO_2F_2^-$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Μια ένωση, όπως κάποια από τις παραπάνω, πιθανότατα δεν υπάρχει, όταν ο ανώτατος θετικός αριθμός οξειδωσης (α.ο.) του κεντρικού στοιχείου (Cr) είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό της ομάδας (VI) στην οποία ανήκει το Cr. Ο αριθμός αυτός (6) αντιστοιχεί θεωρητικά στην απόσπαση όλων των ηλεκτρονίων σθένους που διαθέτει το άτομο Cr. Θα πρέπει λοιπόν να βρούμε, κατά τα γνωστά, τον α.ο. (x) του Cr σε κάθε ένωση:

$$HCr_2O_7^- : 2x + 1(+1) + 7(-2) = -1 \Rightarrow x = +6 \text{ (ένωση υπαρκτή)}, \quad Cr(CO)_6 : x + 6(0) = 0 \Rightarrow x = 0 \text{ (ένωση υπαρκτή)}$$

$$NH_4CrO_4 : x + 1(+1) + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +7 \text{ (ένωση πιθανότατα ανύπαρκτη)},$$

$$CrO_2F_2^- : x + 2(-2) + 2(-1) = -1 \Rightarrow x = +5 \text{ (ένωση υπαρκτή)}. \text{ Πιθανότατα λοιπόν δεν υπάρχει η ένωση } NH_4CrO_4.$$

2. Σε ποια από τα ακόλουθα σύμπλοκα, το μέταλλο έχει αριθμό οξειδωσης +3;

- (α) $[Ni(CN)_2Br_2]^{2-}$ (β) $[Mn(CO)_5(SCN)]$ (γ) $K[Co(NH_3)_2Cl_4]$ (δ) $Na_3[TiF_6]$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Κατά τα γνωστά, θέτοντας τον ζητούμενο αριθμό του μεταλλικού ιόντος ίσο με x και γνωρίζοντας τα φορτία των υποκαταστατών $[Br, SCN, CN, F = -1, NH_3, CO, en = 0 \text{ (ουδέτερα μόρια)}]$ και των αντισταθμιστικών ιόντων Na^+ και K^+ , εύκολα βρίσκουμε:

α.ο. Ni = +2, α.ο. Mn = +1, α.ο. Co = +3 και α.ο. Ti = +3. Άρα, σωστές απαντήσεις είναι η (γ) και η (δ).

3. Δίνονται τα σύμπλοκα (α) $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (β) $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (γ) $[Cu(CN)_3]^-$
(δ) $[Ag(CN)_2]^-$ (ε) $[Cr(en)_2(CN)_2]^+$ (στ) $[Pt(NH_3)_2Br_2]$

Κατά σειρά, οι γεωμετρίες τετραεδρική, επίπεδη τετραγωνική, τετραγωνική πυραμιδική και οκταεδρική αντιστοιχούν στα σύμπλοκα

- (ε), (α), (β), (στ) (στ), (α), (γ), (δ) (α), (στ), (β), (ε) (β), (α), (ε), (στ)

Δεδομένα: Ο $_{47}\text{Ag}$ ανήκει στην Ομάδα του Cu. Ο $_{78}\text{Pt}$ ανήκει στην Ομάδα του Ni.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Σωστή απάντηση είναι η τρίτη [(α), (στ), (β), (ε)]. Το (α) είναι σύμπλοκο του Cu(I) με αριθμό σύνταξης (α.σ.) 4 και άρα είναι τετραεδρικό. Το (στ) είναι σύμπλοκο του Pt(II) ο οποίος συνήθως σχηματίζει επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Το (β) είναι σύμπλοκο του Ni(II) με α.σ. 5 και άρα είναι τετραγωνικό πυραμιδικό (Κεφ. 5, Δ24). Το (ε) είναι σύμπλοκο του Cr(III) με α.σ. 6 (αφού το en είναι διδοντικός υποκαταστάτης) και άρα είναι οκταεδρικό. Το (γ) είναι σύμπλοκο του Cu(II) με α.σ. 3 και άρα είναι επίπεδο τριγωνικό. Το (δ) είναι σύμπλοκο του Ag(I) με α.σ. 2 και άρα είναι γραμμικό.

4. Σε ποιο από τα ακόλουθα σύμπλοκα το κεντρικό μεταλλοϊόν έχει τον ίδιο αριθμό σύνταξης (ή ένταξης) με το κεντρικό μεταλλοϊόν της ένωσης ανθρακικό δις(αιθυλενοδιαμινη)παλλάδιο(II);

- [Ni(acac)₂] [Pd(NH₃)₄Br₂]Br₂ [Ag(EDTA)]³⁻ (NH₄)[AuCl₄]

Δεδομένα: Το $_{46}\text{Pd}$ ανήκει στην Ομάδα του Ni. Ο $_{79}\text{Au}$ ανήκει στην Ομάδα του Cu.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το ανθρακικό δις(αιθυλενοδιαμινη)παλλάδιο(II) έχει τον συντακτικό τύπο [Pd(en)₂]CO₃. Ο υποκαταστάτης αιθυλενοδιαμίνη (ή en) είναι διδοντικός. Ο αριθμός σύνταξης (α.σ.) είναι ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζει το κεντρικό μεταλλοϊόν με τους υποκαταστάτες. Άρα, ο α.σ. του Pd²⁺ είναι 2 x 2 = 4. Στο σύμπλοκο [Ni(acac)₂] ο υποκαταστάτης acac⁻ (ακετυλακετονατο) είναι διδοντικός. Άρα, ο α.σ. του Pd²⁺ είναι 2 x 2 = 4. Στο σύμπλοκο [Pd(NH₃)₄Br₂]Br₂ ο α.σ. του Pd⁴⁺ είναι 6 (6 μονοδοντικοί υποκαταστάτες). Στο σύμπλοκο [Ag(EDTA)]³⁻ ο α.σ. του Ag⁺ είναι 6, αφού το ανιόν EDTA⁴⁻ είναι εξαδοντικός υποκαταστάτης. Στο σύμπλοκο (NH₄)[AuCl₄], ο α.σ. του Au⁺ είναι 4 (4 μονοδοντικοί υποκαταστάτες, Cl⁻). Άρα, σωστές απαντήσεις είναι η (α) και η (δ).

5. Πόσα ισομερή μπορεί να εμφανίσει το σύμπλοκο [Co(NH₃)₄(SCN)₂]⁺;

- 2 4 6 8

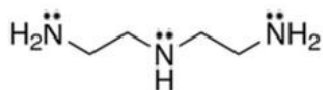
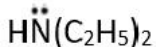
ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το σύμπλοκο [Co(NH₃)₄(SCN)₂]⁺ ανήκει στο γενικό τύπο συμπλόκων [MA₄B₂] και μπορεί να εμφανίσει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια (δύο ισομερή). Καθένα από τα δύο γεωμετρικά ισομερή μπορεί να εμφανίσει δομική ισομέρεια (ισομέρεια σύνδεσης), επειδή ο υποκαταστάτης SCN⁻ είναι αμφιδοντικός και μπορεί να συνδέεται είτε μέσω του ατόμου S (ως θειοκυανάτο-υποκαταστάτης), είτε μέσω του ατόμου N (ως ισοθειοκυανάτο υποκαταστάτης). Έτσι, από το cis-ισομερές προκύπτουν: ένα θειοκυανάτο-, ένα ισοθειοκυανάτο και ένα θειοκυανάτο-ισοθειοκυανάτο σύμπλοκο, δηλαδή τρία ισομερή. (Βλ. και Άσκηση 7.9)

Με ανάλογο τρόπο, προκύπτουν τρία trans-ισομερή, οπότε ο συνολικός αριθμός ισομερών είναι 6.

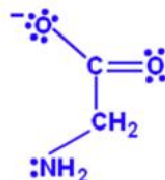
6. Ποιοι από τους ακόλουθους υποκαταστάτες δεν μπορούν να δώσουν χηλικό σύμπλοκο με ένα μεταλλοϊόν

- διαιθυλαμίνη διαιθυλενοτριαμίνη ανιόν γλυκίνης διπυριδίνη

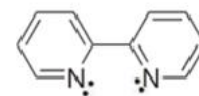
ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Για να σχηματιστεί χηλικό σύμπλοκο πρέπει ο υποκαταστάτης να είναι τουλάχιστον διδοντικός. Οι τύποι των παραπάνω υποκαταστατών είναι:



Διαιθυλενοτριαμίνη (dien)



Γλυκινάτο ιόν (gly⁻)



2,2'-Διπυριδίνη (bipy)

Παρατηρούμε ότι μόνο η διαιθυλαμίνη είναι μονοδοντικός υποκαταστάτης και άρα μόνο αυτή δεν μπορεί να δώσει χηλικό σύμπλοκο. Άρα, σωστή είναι η απάντηση (α).

7. Τα πιθανά ισομερή του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου ιόντος $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})(\text{NO}_2)]^+$ είναι

- (α) τρία (β) τέσσερα (γ) έξι (δ) οκτώ

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Βλ. Άσκηση 7.9

Το σύμπλοκο ανήκει στον γενικό τύπο [MABCD] και θα εμφανίζει *γεωμετρική ισομέρεια (cis – trans)*. Λόγω της ικανότητας του υποκαταστάτη NO_2^- να συνδέεται είτε μέσω του O είτε μέσω του N, το σύμπλοκο θα εμφανίζει και *ισομέρεια σύνδεσης*.

Για να βρούμε όλα τα δυνατά ισομερή, κρατάμε τη θέση ενός υποκαταστάτη (L) σταθερή και αντιδιαμετρικά προς αυτόν τοποθετούμε τους υπόλοιπους τρεις L, οπότε προκύπτουν 3 γεωμετρικά ισομερή. Επειδή το NO_2^- είναι αμφιδοντικός υποκαταστάτης, το καθένα από τα τρία νιτρο-σύμπλοκα μπορεί να δώσει και ένα νιτριτο-σύμπλοκο (ισομέρεια σύνδεσης) και έτσι **συνολικά θα έχουμε 6 ισομερή**.

Παρατήρηση: Η υδροξυλαμίνη, NH_2OH , ΔΕΝ είναι αμφιδοντικός υποκαταστάτης (βλ. Κεφ. 7, Διαφάνεια 7).

8. Η Δ_o για το $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ είναι ίση με 27.600 cm^{-1} . Το χρώμα ενός υδατικού διαλύματος του συμπλόκου είναι:

- (α) κίτρινο (β) πορτοκαλί (γ) άχρωμο (δ) κυανοπράσινο

Το ^{77}Ir ανήκει στην Ομάδα του κοβαλτίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: $\Delta_o = 1/\lambda \Rightarrow \lambda = 1/\Delta_o = 1/27.600 \text{ cm}^{-1} = 3,62 \times 10^{-5} \text{ cm}$

$1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm} \Rightarrow 3,62 \times 10^{-6} \text{ cm} = 362 \text{ nm}$. Αυτό το μήκος κύματος εμπίπτει στην υπεριώδη περιοχή και το διάλυμα δεν απορροφά στο ορατό. **Άρα, το διάλυμα του $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ είναι άχρωμο.**

9. Σχεδιάστε τα διαγράμματα διαχωρισμού των d τροχιακών του κρυσταλλικού πεδίου για τα σύμπλοκα

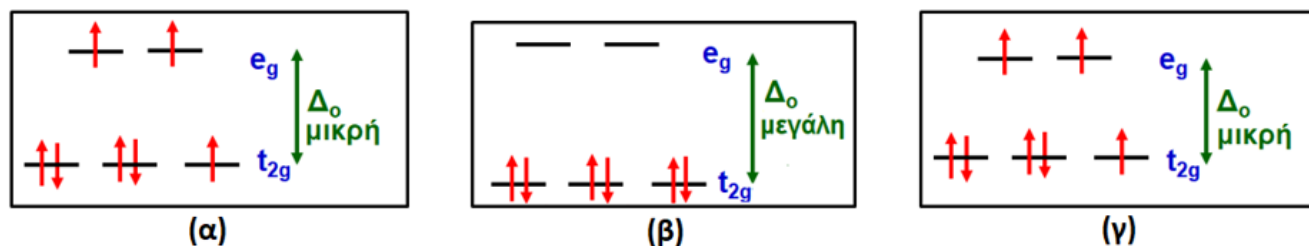
(α) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, (β) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ και (γ) $[\text{CoF}_6]^{4-}$. Υπολογίστε τη θεωρητική τιμή της μαγνητικής ροπής λόγω spin για κάθε περίπτωση. Ο Pt είναι το τρίτο στοιχείο της Ομάδας του νικελίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το (α) είναι σύμπλοκο του $^{27}\text{Co}(\text{II})$ (δομή $3d^7$), το (β) είναι σύμπλοκο του $\text{Pt}(\text{IV})$ (δομή $5d^6$), το (γ) είναι επίσης σύμπλοκο του $\text{Co}(\text{II})$ (δομή $3d^7$). Όλα τα σύμπλοκα είναι οκταεδρικής γεωμετρίας (αριθμός σύνταξης 6).

Σύμπλοκο (α): Η NH_3 είναι υποκαταστάτης μέτριου πεδίου (μέτρια τιμή Δ_o). Όμως, η τιμή του Δ_o εξαρτάται, εκτός από τη φύση του υποκαταστάτη, και από την οξειδωτική βαθμίδα και τον ατομικό αριθμό Z του κεντρικού μετάλλου. Εδώ, και η οξειδωτική βαθμίδα (+2) και ο Z (27) έχουν χαμηλές τιμές γεγονός που οδηγεί και σε χαμηλή τιμή του Δ_o (βλ. Κεφ. 10 Διαφάνεια 17). Τελικά, μπορεί η NH_3 στη φασματοχημική σειρά να δίνει μέτρια τιμή Δ_o , όμως οι άλλοι δύο παράγοντες συμβάλλουν σημαντικά σε μια ταπείνωση της τιμής Δ_o και άρα στη δημιουργία συμπλόκου υψηλού spin ($\Delta_o < P$).

Σύμπλοκο (β): Ο ^{78}Pt είναι μέταλλο υψηλού ατομικού αριθμού (υψηλή τιμή Δ_o), άρα δίνει σύμπλοκο χαμηλού spin.

Σύμπλοκο (γ): Το F^- είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου (χαμηλή τιμή Δ_o). Αυτό συνεπάγεται σύμπλοκο υψηλού spin. Σύμφωνα με αυτά, τα ζητούμενα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Η τιμή της μαγνητικής ροπής υπολογίζεται από τον τύπο όπου n ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Στα (α) και (γ), $n = 3$ και άρα $\mu = \sqrt{15} = 3,9 \text{ BM}$. Στο σύμπλοκο (β), $n = 0$ και άρα $\mu = 0$.

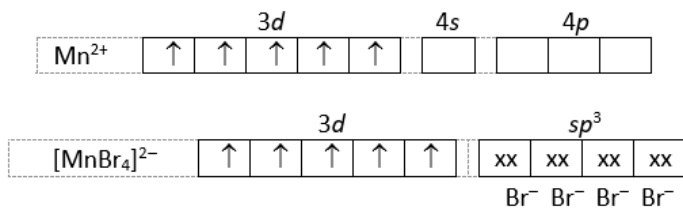
10. Η μαγνητική ροπή του $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ είναι 5,9 BM και του $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ μηδενική.
 Να βρεθούν οι γεωμετρίες των δύο αυτών συμπλόκων βάσει της θεωρίας του δεσμού σθένους.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το πρώτο είναι σύμπλοκο του ${}_{25}\text{Mn}(\text{II})$ και το δεύτερο σύμπλοκο του ${}_{28}\text{Ni}(\text{II})$.

Βάσει του τύπου $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, όπου μ η μαγνητική ροπή και n ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, βρίσκουμε:
 για $\mu = 5,9$ BM, $n = 5$ και για $\mu = 0$ BM, $n = 0$.

Άρα, το $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ διαθέτει πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ το $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ κανένα (διαμαγνητικό).

Σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους, στις μαγνητικές αυτές ιδιότητες του $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ θα αντιστοιχεί τα ακόλουθο διάγραμμα:



Έχουμε υβριδισμό sp^3 και αυτό σημαίνει ότι το $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ είναι **τετραεδρικό**.

Το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, έχει 4 υποκαταστάτες (οι οποίοι προσφέρουν στο κεντρικό ιόν από 1 ζεύγος ηλεκτρονίων). Για να είναι το σύμπλοκο αυτό διαμαγνητικό, θα πρέπει τα δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια του Ni^{2+} στα 3d τροχιακά να έχουν συζευχθεί. Έτσι, τα 4 ζεύγη ηλεκτρονίων των υποκαταστατών θα τοποθετηθούν τώρα σε 4 υβριδικά τροχιακά που προκύπτουν από το κενό 3d που απομένει, το 4s και δύο 4p οδηγώντας σε **υβριδισμό dsp^2** και σε **επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία**:

