

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ 2 (7/09/2018)

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ

ΕΞΑΜΗΝΟ ΣΠΟΥΔΩΝ

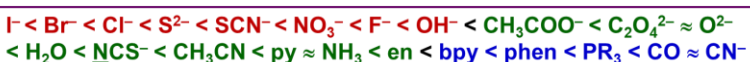
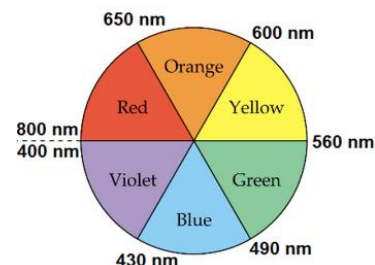
Οδηγίες εξετάσεως

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: Αιτιολογείτε 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: (1) Ο Fe και το Ru ανήκουν στην ίδια ομάδα. (2) Ατομικές μάζες (amu): χαλκού 63,55, θείου 32,07, οξυγόνου 16,00, άνθρακα 12,01 (3) Η φασματοχημική σειρά. (4) Ο δίσκος του Νεύτωνα.



Φασματοχημική σειρά

ΘΕΜΑΤΑ

1. Στο διπλανό σχήμα δίνεται ένα τμήμα του Π.Π. με τα σύμβολα και τους ατομικούς αριθμούς 9 μεταλλικών στοιχείων.

Βρείτε το ζεύγος στοιχείων για το οποίο δεν ισχύει η σχέση ανίσωσης ως προς την πρώτη ενέργεια ionτισμού.

38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo
54 Ba	Λανθανιδία	72 Hf	73 Ta	74 W

- (α) Sr > Ba
 (β) Zr < Hf
 (γ) Nb > Ta
 (δ) W > Mo

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Γενικά, μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω η ατομική ακτίνα (r) αυξάνεται, ενώ το Z_{eff} παραμένει σχεδόν αμετάβλητο, οπότε η ενέργεια πρώτου ionτισμού (I₁) ελαττώνεται. Αυτό ισχύει για τα στοιχεία των κύριων ομάδων, οπότε I₁(Sr) > I₁(Ba) (ίδια ομάδα). Όμως, για τα ζεύγη Zr / Hf, Nb / Ta και Mo / W, οι τιμές των r είναι σχεδόν οι ίδιες, λόγω της λανθανιδικής συστολής, οπότε τα στοιχεία της 6ης Περιόδου (Hf, Ta, W), λόγω των μεγαλύτερων τιμών Z_{eff} σε σχέση με τα στοιχεία της 5ης Περιόδου (Zr, Nb, Mo), θα έλκουν ισχυρότερα τα εξώτατα ηλεκτρόνια και συνεπώς θα χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την απόσπασή τους (μεγαλύτερες τιμές I₁). Δηλαδή θα ισχύει: I₁(Hf) > I₁(Zr), I₁(Ta) > I₁(Nb) και I₁(W) > I₁(Mo). **Άρα, σωστή απάντηση είναι η (γ).**

2. Η παραγωγή χαλκού από κυπρίτη είναι η πλέον συμφέρουσα οικονομικά διότι η κατά μάζα περιεκτικότητά του σε χαλκό είναι

- 90,2%
 89,7%
 88,8%
 87,5%

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Ο κυπρίτης έχει τον χημικό τύπο Cu₂O. Η τυπική μάζα του Cu₂O είναι: [(2 × 63,55 amu) + (1 × 16,00 amu)] = [127,10 amu + 16,00 amu] = 143,10 amu. Άρα, η εκατοστιαία περιεκτικότητα του Cu₂O σε Cu είναι 127,10 amu / 143,10 amu = 88,82% ή 88,8%, δηλαδή, **σωστή είναι η τρίτη επιλογή.**

3. Δίνονται τα σύμπλοκα:



Η κατάταξη αυτών των συμπλόκων κατά σειρά αυξανόμενης γραμμομοριακής αγωγιμότητας είναι:

- (β) < (α) < (δ) < (γ)
 (α) < (β) < (δ) < (γ)
 (β) < (α) < (γ) < (δ)
 (α) = (β) < (δ) < (γ)

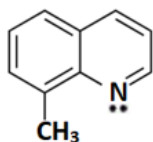
ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός των ιόντων ανά τυπική μονάδα ένωσης και όσο μεγαλύτερο το φορτίο των ιόντων, τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα του υδατικού διαλύματος της ένωσης. Τα ιόντα των ενώσεων σε διάλυμα, ανά τυπική μονάδα ένωσης, είναι:

(α) K^+ , $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ (2 ιόντα) (β) $[Cr(NH_3)_3(NO_2)_3]$ (0 ιόντα), (γ) 3 ιόντα $[Cr(NH_3)_5(NO_2)_2]^{2+}$ και 2 ιόντα $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ (συνολικά 5 ιόντα υψηλού φορτίου), (δ) 3 ιόντα NH_4^+ και 1 ιόν $[ZrF_7]^{3-}$ (4 ιόντα). **Άρα, σωστή είναι η απάντηση (α).**

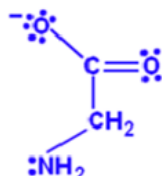
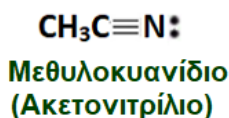
4. Ποιοι από τους ακόλουθους υποκαταστάτες μπορούν να δώσουν χηλικό σύμπλοκο με ένα μεταλλοϊόν

- 8-Μεθυλοκινολίνη Μεθυλοκυανίδιο (ακετονιτρίλιο) ανιόν γλυκίνης διπυριδίνη

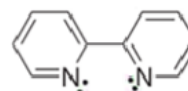
ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Για να σχηματιστεί χηλικό σύμπλοκο πρέπει ο υποκαταστάτης να είναι τουλάχιστον διδοντικός. Οι τύποι των δεδομένων υποκαταστατών είναι:



8-Μεθυλοκινολίνη



Γλυκινάτο ιόν (gly⁻)



2,2'-Διπυριδίνη (bipy)

Παρατηρούμε ότι οι δύο πρώτοι υποκαταστάτες είναι μονοδοντικοί, ενώ το γλυκινάτο ιόν και η 2,2'-διπυριδίνη είναι διδοντικοί και άρα μόνο αυτοί μπορούν να δώσουν χηλικά σύμπλοκα. **Επομένως, σωστές είναι οι δύο τελευταίες επιλογές.**

5. Σε ποια από τα ακόλουθα σύμπλοκα το κεντρικό μεταλλοϊόν έχει τον ίδιο αριθμό σύνταξης (ή ένταξης) με το κεντρικό μεταλλοϊόν της ένωσης διυδατοδιοξαλατοχρωμικό(III) κάλιο

- $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ $[Fe(EDTA)]^{2-}$ $[Ni(en)_3]Br_2$ $[Pt(en)_2]CO_3$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το διυδατοδιοξαλατοχρωμικό(III) κάλιο έχει τον συντακτικό τύπο $K_3[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$. Ο υποκαταστάτης $C_2O_4^{2-}$ (ή ox) είναι το οξαλικό ανιόν και είναι διδοντικός, ενώ το μόριο H_2O είναι μονοδοντικός υποκαταστάτης. Αριθμός σύνταξης (α.σ.) είναι ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζει το κεντρικό μεταλλοϊόν με τους υποκαταστάτες. Άρα, ο α.σ. του Cr^{3+} είναι $2 \times 2 + 2 = 6$. Στο σύμπλοκο $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$, ο α.σ. του Cu^{2+} είναι 4 (4 μονοδοντικοί υποκαταστάτες, NH_3). Στο σύμπλοκο $[Fe(EDTA)]^{2-}$ ο α.σ. του Fe^{2+} είναι 6, αφού το ανιόν $EDTA^{4-}$ είναι εξαδοντικός υποκαταστάτης. Στο σύμπλοκο $[Ni(en)_3]Br_2$, ο α.σ. του Ni^{2+} είναι επίσης 6, αφού ο υποκαταστάτης en (αιθυλενοδιαμίνη) είναι διδοντικός, όπως το οξαλικό ανιόν. Στο σύμπλοκο $[Pt(en)_2]CO_3$, ο α.σ. του Pt^{2+} είναι 4, αφού ο υποκαταστάτης en (αιθυλενοδιαμίνη) είναι διδοντικός. **Σωστές απαντήσεις είναι η δεύτερη και η τρίτη, δηλ. τα σύμπλοκα $[Fe(EDTA)]^{2-}$ και $[Ni(en)_3]Br_2$.**

6. Σε ποιο από τα ακόλουθα ζεύγη συμπλόκων, το πρώτο σύμπλοκο εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή ενεργειακής σχάσης Δ από το δεύτερο;

- (α) $[NiCl_4]^{2-}$, $[Ni(CO)_4]$ (β) $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Mn(CN)_6]^{2-}$ (γ) $K_3[Fe(SCN)_6]$, $K_3[Ru(SCN)_6]$ (δ) $[CoCl_6]^{3-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ (τετραεδρικό)

ΑΠΑΝΤΗΣΗ:

(α) Στο $[Ni(CO)_4]$, το CO είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου $\Rightarrow \Delta_o([Ni(CO)_4]) > \Delta_o([NiCl_4]^{2-})$

(β) Στο $[Mn(CN)_6]^{2-}$ το Mn(IV) έχει υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα $\Rightarrow \Delta_o([Mn(CN)_6]^{2-}) > \Delta_o([Mn(CN)_6]^{3-})$

(γ) Στο $K_3[Ru(SCN)_6]$ το Ru έχει μεγαλύτερο ατομικό αριθμό (Z) $\Rightarrow \Delta_o(K_3[Ru(SCN)_6]) > \Delta_o(K_3[Fe(SCN)_6])$

(δ) $[CoCl_6]^{3-}$ οκταεδρική γεωμετρία ($\Delta_o > \Delta_t$). **Η σωστή απάντηση είναι το (δ).**

7. Ποια από τα ακόλουθα σύμπλοκα εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια;

- (α) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$
 (β) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]^+$
 (δ) $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$
 (γ) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Βλ. και Ασκήσεις 7.2 και 7.6

(α) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$: Το σύμπλοκο αυτό, με τον γενικό τύπο MA_4B_2 , είναι ανάλογο του $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, το οποίο χρησιμοποιείται ως παράδειγμα οκταεδρικού συμπλόκου που εμφανίζει **γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια**.

(β) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]^+$: Τα σύμπλοκα του Pt^{2+} με α.σ. 4 είναι συνήθως επίπεδα τετραγωνικά.

Σε τέτοια σύμπλοκα δεν εμφανίζεται cis – trans ισομέρεια, αν οι τρεις από τους τέσσερις υποκαταστάτες είναι ίδιοι.

(γ) $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$: Το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό. Τα δύο ιόντα χλωριδίου μπορούν να βρίσκονται δίπλα – δίπλα (σε θέση cis) ή να βρίσκονται αντιδιαμετρικά (θέση trans). Το σύμπλοκο εμφανίζει **γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια**.

(δ) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$: Το σύμπλοκο αυτό, με 6 μονοδοντικούς υποκαταστάτες, θα είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου MA_5B . Τέτοια σύμπλοκα, με 5 όμοιους υποκαταστάτες στην εσωτερική σφαίρα, δεν μπορούν να εμφανίσουν γεωμετρική ισομέρεια.

8. Δίνονται τα σύμπλοκα του Co^{2+} : (α) $[\text{CoCl}_6]^{4-}$, (β) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, (γ) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, (δ) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Τη μικρότερη ενεργειακή σχάση (άρση του ενεργειακού εκφυλισμού) των d τροχιακών του Co^{2+} παρουσιάζει το σύμπλοκο

- $[\text{CoCl}_6]^{4-}$
 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Στη φασματοχημική σειρά, το Cl^- ανήκει στους υποκαταστάτες ασθενούς κρυσταλλικού πεδίου (μικρή Δ_o). Οι άλλοι υποκαταστάτες είναι μέτριου (NH_3 , en) ή ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου (CN^-) και η Δ_o είναι από αρκετά μεγάλη έως πολύ μεγάλη. **Άρα, σωστό είναι το (α).**

9. Ποια είναι η μέγιστη τιμή μαγνητικής ροπής λόγω spin (μ_{max}), την οποία μπορεί να δώσει ένα σύμπλοκο υψηλού spin της πρώτης σειράς μεταβατικών μετάλλων στη θεμελιώδη κατάσταση. Ποια στοιχεία και σε ποια οξειδωτική κατάσταση μπορούν να δώσουν την μ_{max} ;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Επειδή τα d τροχιακά είναι 5, ο μέγιστος αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων (n) είναι επίσης 5 (ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε τροχιακό). Από τον τύπο της μαγνητικής ροπής

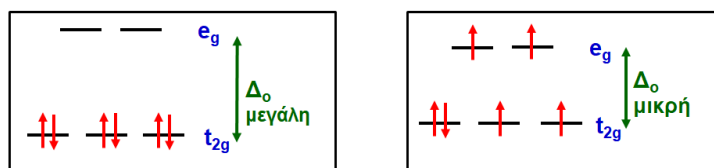
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

προκύπτει ότι για $n = 5$, $\mu = \sqrt{35}$ ή $\mu = 5,9 \text{ BM}$.

Ιόντα του τύπου d^5 είναι μόνο **το $_{25}\text{Mn(II)}$ και ο $_{26}\text{Fe(III)}$** .

10. Τα δύο ιόντα (α) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ και (β) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ εμφανίζονται άχρωμα σε αραιά διαλύματα. Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματα των d τροχιακών και βρείτε (i) Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια έχει καθένα από τα δύο αυτά σύμπλοκα. (ii) Ποια πιθανή εξήγηση δίνετε για τη μη εμφάνιση χρώματος στα διαλύματα αυτών των συμπλόκων;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: (i) Πρόκειται για σύμπλοκα του Fe(II) με 6 ηλεκτρόνια στα d τροχιακά. Τα διαγράμματα διαχωρισμού των d τροχιακών στο οκταεδρικό πεδίο των υποκαταστατών είναι:



(α) 0 ασύζευκτα ηλεκτρόνια

(β) 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια

(ii) Η τιμή Δ_o για το (α) σύμπλοκο είναι τόσο μεγάλη (CN^- υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου), ώστε η απορρόφηση γίνεται στην **υπεριώδη περιοχή** και όχι στην ορατή. Αντίστοιχα, η τιμή Δ_o για το (β) είναι τόσο μικρή (H_2O υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου), ώστε η απορρόφηση γίνεται στην **υπέρουθρη περιοχή** και όχι στην ορατή. Έτσι, τα διαλύματα και των δύο συμπλόκων εμφανίζονται άχρωμα.