

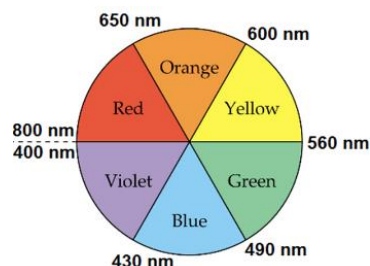
Οδηγίες εξετάσεως

8 Θέματα πολλαπλών επιλογών: **Οι σωστές επιλογές είναι από μία έως δύο.** Σημειώστε X στον κύκλο με τη σωστή ή τις σωστές επιλογές σας.

2 Θέματα πλήρους ανάπτυξης: Αιτιολογείτε λεπτομερώς την απάντησή σας.

Βαθμολόγηση: Κάθε σωστή επιλογή για τα 8 θέματα πολλαπλών επιλογών, βαθμολογείται με 10. Για κάθε εσφαλμένη απάντηση, αφαιρούνται 3,3 μονάδες. Αν οι σωστές επιλογές είναι δύο, τότε 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 πλήρους ανάπτυξης, εφόσον απαντηθεί σωστά, λαμβάνει επίσης 10 μονάδες. Άριστα είναι το 100 και βάση είναι το 50. Καλή επιτυχία!

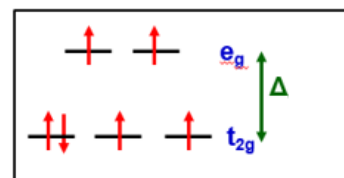
Δεδομένα: (α) Ατομικές μάζες (amu): χαλκού 63,55, θείου 32,07 (β) Η φασματοχημική σειρά (γ) Ο δίσκος του Νεύτωνα (δ) $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J·s, $c = 3,00 \times 10^8$ m/s, $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹



I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < S²⁻ < SCN⁻ < NO₃⁻ < F⁻ < OH⁻ < CH₃COO⁻ < C₂O₄²⁻ ≈ O²⁻
< H₂O < NCS⁻ < CH₃CN < py ≈ NH₃ < en < bpy < phen < PR₃ < CO ≈ CN⁻

ΘΕΜΑΤΑ

1. Στο διπλανό σχήμα δίνεται ένα διάγραμμα κατανομής των *d* ηλεκτρονίων ενός μεταλλοϊόντος συμπλόκου. Σε ποιο από τα ακόλουθα σύμπλοκα θα μπορούσε να αντιστοιχεί αυτό το διάγραμμα;



- (α) [Cr(H₂O)₆]³⁺ ○ (β) [MnCl₄]²⁻ ● (γ) [Co(SCN)₆]³⁻ ○ (δ) [Fe(CN)₆]⁴⁻

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Αυτό το διάγραμμα θα μπορούσε να αντιστοιχεί σε κάποιο οκταεδρικό σύμπλοκο. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι πρόκειται για ένα *d*⁶ σύμπλοκο υψηλού spin. Στο (α) ο α.ο. του Cr είναι +3 και άρα η ηλεκτρονική του δομή είναι *d*³. Το [MnCl₄]²⁻ είναι τετραεδρικό και αποκλείεται. Στο (γ), ο α.ο. του Co είναι +3 και άρα η ηλεκτρονική του δομή είναι *d*⁶. Επειδή το ιόν SCN⁻ είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου, ο διαχωρισμός είναι σχετικά μικρός ($\Delta_o < P$) και το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin. Στο [Fe(CN)₆]⁴⁻, ο α.ο. του Fe είναι +2 και άρα η ηλεκτρονική του δομή είναι *d*⁶. Επειδή όμως το ιόν CN⁻ είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, ο διαχωρισμός είναι σχετικά μεγάλος ($\Delta_o > P$) και το σύμπλοκο θα είναι χαμηλού spin. **Άρα, σωστή είναι η επιλογή (γ).**

2. Το σύμπλοκο [TiF₆]⁶⁻ απορροφά φως μήκους κύματος 590 nm. Η ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου είναι:

- (α) 240 kJ/mol ● (β) 16.950 cm⁻¹ ● (γ) 203 kJ/mol ○ (δ) 20.100 cm⁻¹

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Η ενέργεια Δ_o δίνεται από τη σχέση $\Delta_o = hcN_A/\lambda$

Με αντικατάσταση των τιμών των τριών σταθερών και του λ ($= 590 \text{ nm} = 5,90 \times 10^{-7} \text{ m}$) σε αυτή την εξίσωση, βρίσκουμε: $\Delta_o = [(6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})(6,022 \times 10^{23} / \text{mol})] : 5,90 \times 10^{-7} \text{ m} = 2,03 \times 10^5 \text{ J/mol} = 203 \text{ kJ/mol}$

Την ίδια τιμή βρίσκουμε αν χρησιμοποιήσουμε τη σχέση $\Delta = 1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol} / \lambda(\text{nm}) \Rightarrow$

$\Delta_o = (1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol}) : 590 = 203 \text{ kJ/mol}$

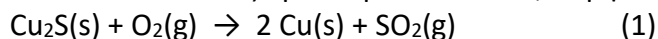
Η Δ_o σε cm⁻¹, προκύπτει από τη σχέση $\Delta_o = 1/\lambda = 1/590 \times 10^{-7} \text{ cm} \approx 16.950 \text{ cm}^{-1}$

Σωστές επιλογές είναι τα (β) και (γ).

3. Κατά την επεξεργασία ορυκτών του χαλκού παράγεται σε ενδιάμεσο στάδιο χαλκόλιθος, ο οποίος, αν στη συνέχεια υποστεί κατεργασία με οξυγόνο, δίνει τελικά καθαρό χαλκό. Με αυτόν τον τρόπο, η μάζα του χαλκού (σε kg) που μπορεί να παραχθεί από 1500 kg χαλκολίθου περιεκτικότητας 45,0% σε μέταλλευμα χαλκού είναι:

- (α) $5,3 \times 10^2$ kg ● (β) 539 kg ○ 541 kg ○ $5,41 \times 10^2$ kg

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Ο χαλκόλιθος είναι μίγμα FeS και Cu₂S. Κατεργασία του μίγματος με O₂ απομακρύνει τον Fe ως σκουριά, ενώ το Cu₂S δίνει ως προϊόν μεταλλικό Cu, σύμφωνα με την εξίσωση:



Δηλαδή, 1 mol Cu₂S παράγει 2 mol Cu.

1 mol Cu₂S είναι: $(2 \times 63,546 \text{ g/mol}) + 32,066 \text{ g/mol} = 127,092 \text{ g/mol} + 32,066 \text{ g/mol} = \underline{159,158 \text{ g/mol}}$

Από την περιεκτικότητα του χαλκολίθου σε Cu₂S υπολογίζουμε την ποσότητα του Cu₂S και στη συνέχεια τα moles αυτού.

Μάζα καθαρού Cu₂S: $1500 \text{ kg} \times 45,0\% = 675 \text{ kg} = 675.000 \text{ g}$

Moles Cu₂S: $675.000 \text{ g} : 159,158 \text{ g/mol} = 4,24 \times 10^3 \text{ mol}$

Επομένως, σύμφωνα με την εξίσωση (1), θα παραχθούν $2(4,24 \times 10^3) = 8,48 \times 10^3 \text{ mol Cu}$ και δεδομένου ότι 1 mol Cu ζυγίζει 63,546 g, βρίσκουμε τη μάζα του παραγόμενου καθαρού χαλκού:

$(8,48 \times 10^3 \text{ mol Cu})(63,546 \text{ g/mol}) = 5,39 \times 10^5 \text{ g Cu} = 5,39 \times 10^2 \text{ kg Cu} = 539 \text{ kg Cu}$

Η σωστή απάντηση είναι η (β), 539 kg Cu (με τρία σημαντικά ψηφία, όσα έχουμε στο 45,0%)

4. Ποια σύμπλοκα ιόντα των παρακάτω ενώσεων εμφανίζουν στερεοϊσομέρεια

- (α) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ○ (β) $\text{K}_2[\text{MnCl}_2\text{Br}_2]$ ○ (γ) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Br}_2$ ● (δ) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_3$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Υπάρχουν δύο είδη στερεοϊσομέρειας, η γεωμετρική (ή cis-trans) και η οπτική ισομέρεια. Στην ένωση (α), το σύμπλοκο ιόν, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$, είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[\text{M}(\text{AA})_2\text{a}_2]$, όπου AA ο συμμετρικός διδοντικός υποκαταστάτης $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (οξαλικό διανιόν, ox). Τέτοια σύμπλοκα εμφανίζουν οπτική ισομέρεια. Το σύμπλοκο (β), $[\text{MnCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$, είναι **τετραεδρικό** του γενικού τύπου $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$ και δεν εμφανίζει κανενός είδους ισομέρεια. **(Το Mn ΔΕΝ δίνει επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα)**. Στην ένωση (γ), το σύμπλοκο ιόν είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[\text{Ma}_5\text{b}]$ και δεν εμφανίζει ούτε γεωμετρική ούτε οπτική ισομέρεια. Στην ένωση (δ), το σύμπλοκο ιόν, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ ή $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[\text{M}(\text{AA})_3]$, όπου AA ο συμμετρικός διδοντικός υποκαταστάτης $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (αιθυλενοδιαμίνη, en). Τέτοια σύμπλοκα εμφανίζουν οπτική ισομέρεια (κλασική περίπτωση).

Άρα, σωστές είναι οι επιλογές (α) και (δ).

5. Το θειικό άλας του τρις(φαινανθρολίνη)σιδήρου(II) χρησιμοποιείται με το όνομα φερροΐνη ως οξειδοαναγωγικός δείκτης και στον φωτομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου(II). Γράψτε τον συντακτικό τύπο του δεδομένου συμπλόκου και βρείτε ποιο από τα παρακάτω σύμπλοκα έχει την ίδια γεωμετρία και ταυτόχρονα την ίδια κατάσταση spin (υψηλό ή χαμηλό) με το δεδομένο σύμπλοκο του σιδήρου.

- (α) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ○ (β) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ● (γ) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ○ (δ) $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ο συντακτικός τύπος της ένωσης είναι $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$, όπου phen = 1,10- ή ο-φαινανθρολίνη. Το phen είναι ένας ουδέτερος διδοντικός υποκαταστάτης που σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα. Συνεπώς, ο αριθμός σύνταξης του Fe(II) είναι έξι και το σύμπλοκο έχει οκταεδρική γεωμετρία. Επειδή το phen είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ θα είναι χαμηλού spin (δομή t_{2g}^6). Από τα δεδομένα σύμπλοκα, το (α) με α.σ 5 έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας και απορρίπτεται. Το (β) είναι οκταεδρικό, αλλά υψηλού spin, αφού το H_2O είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου. Στο (γ), το en (αιθυλενοδιαμίνη) είναι διδοντικός υποκαταστάτης που τείνει προς το ισχυρό πεδίο. Αυτό σε συνδυασμό με το ότι το Co(III), στη φασματοχημική σειρά των MM, δημιουργεί μεγάλο διαχωρισμό Δ_o , κάνει το οκταεδρικό σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ να είναι χαμηλού spin (δομή t_{2g}^6). Τέλος, το (δ) είναι τετραεδρικό και απορρίπτεται. **Άρα, σωστή είναι η απάντηση (γ).**

6. Το σύμπλοκο ιόν $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]^+$ εμφανίζει κάποιο είδος δομικής ισομέρειας. Βρείτε ποιο από τα ακόλουθα σύμπλοκα μπορεί να δώσει το ίδιο είδος ισομέρειας

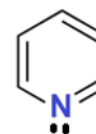
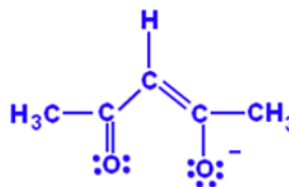
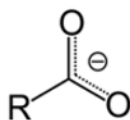
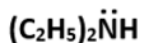
- (α) $[\text{PtBrCl}(\text{CN})_4]^{2-}$ ○ (β) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]^{2+}$ • (γ) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2]$ ○ (δ) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το ιόν $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]^+$ εμφανίζει **ισομέρεια σύνδεσης**, δεδομένου ότι το νιτρώδες ιόν, ως αμφιδοντικός υποκαταστάτης, μπορεί να συνδέεται με το κεντρικό μεταλλοϊόν και μέσω του ατόμου-δότη N, παρέχοντας το νιτρίτο-ισομερές $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{ONO})]^+$. Αμφιδοντικοί είναι και οι υποκαταστάτες CN^- και NCS^- , δηλαδή τα σύμπλοκα (α) και (γ) εμφανίζουν επίσης ισομέρεια σύνδεσης. **Άρα, σωστές επιλογές είναι τα (α) και (γ).**

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

- Διαιθυλαμίνη • Ανιόν προπιονικού οξέος • Ανιόν ακετυλακετονάτο ○ Πυριδίνη

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



Διαιθυλαμίνη Ανιόν προπιονικού οξέος ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) Ανιόν ακετυλακετονάτο Πυριδίνη

Παρατηρούμε ότι η διαιθυλαμίνη είναι **μονοδοντικός** υποκαταστάτης, **ομοίως και η πυριδίνη**. Το ανιόν του προπιονικού οξέος (καρβοξυλάτο ιόν) και το ανιόν ακετυλακετονάτο είναι διδοντικοί υποκαταστάτες και άρα μόνο αυτοί μπορούν να δώσουν χηλικά σύμπλοκα. **Επομένως, σωστές είναι οι δύο μεσαίες επιλογές.**

8. Ένα ιόν M^{2+} της 1ης σειράς σχηματίζει τα σύμπλοκα (α) $[M(H_2O)_6]^{2+}$, (β) $[M(CN)_6]^{4-}$, (γ) $[MBr_6]^{4-}$ και (δ) $[M(en)_3]^{2+}$. Τα χρώματα των συμπλόκων σε τυχαία σειρά είναι πράσινο, κόκκινο και μπλε και κάποιο είναι άχρωμο. Αντιστοιχίστε σε κάθε σύμπλοκο το κατάλληλο χρώμα.

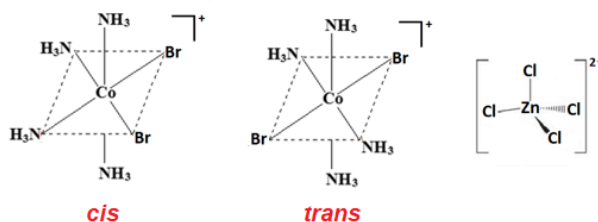
(α) $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (β) $[M(CN)_6]^{4-}$
 (γ) $[MBr_6]^{4-}$ (δ) $[M(en)_3]^{2+}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το εμφανιζόμενο χρώμα είναι το συμπληρωματικό του απορροφούμενου. Από τον δεδομένο δίσκο του Νεύτωνα προκύπτει: Το πράσινο σύμπλοκο απορροφά την κόκκινη συχνότητα του λευκού φωτός (χαμηλής ενέργειας). Το κόκκινο σύμπλοκο απορροφά την πράσινη συχνότητα του λευκού φωτός (υψηλής ενέργειας), το μπλε σύμπλοκο απορροφά την πορτοκαλί συχνότητα (μέτριας ενέργειας) και το άχρωμο απορροφά στο υπεριώδες (πολύ υψηλής ενέργειας). Η σειρά των απορροφούμενων ενεργειών αντιστοιχεί στις τιμές Δ_o (ενέργειες διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου). Σύμφωνα με τη φασματοχημική σειρά των υποκαταστατών, ως προς τις τιμές Δ_o , έχουμε $Br^- < H_2O < en < CN^-$. Άρα, η ζητούμενη αντιστοίχιση θα είναι:

$[M(H_2O)_6]^{2+}$ (μπλε), $[M(CN)_6]^{4-}$ (άχρωμο), $[MBr_6]^{4-}$ (πράσινο) και $[M(en)_3]^{2+}$ (κόκκινο).

9. Ποιος είναι ο τύπος του συμπλόκου τετραχλωροψευδαργυρικό τετρααμινοδιβρωμοκοβάλτιο(III); Σχεδιάστε τη δομή του κατιόντος και του ανιόντος. Εμφανίζει κάποιο από αυτά ισομέρεια; Εξηγήστε.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας, ο τύπος του συμπλόκου είναι $[Co(NH_3)_4Br_2]_2[ZnCl_4]$. **(Ο Zn έχει ΠΑΝΤΑ α.ο. +2, γι' αυτό και δεν αναφέρεται στο όνομα του συμπλόκου).** Το κατιόν είναι το $[Co(NH_3)_4Br_2]^+$ και το ανιόν είναι το $[ZnCl_4]^{2-}$. Ο α.σ. του Co^{3+} στο κατιόν είναι 6 και το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό. **(Ο Zn δεν δίνει επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα!).** Ο α.σ. του Zn^{2+} στο κατιόν είναι 4 και το σύμπλοκο είναι τετραεδρικό, αφού ο Zn δεν σχηματίζει επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Το κατιόν είναι του γενικού τύπου $[Ma_4b_2]$ και μπορεί να είναι cis ή trans, δηλαδή εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια. **(Τα σύμπλοκα $[Ma_4b_2]$ ΔΕΝ εμφανίζουν οπτική ισομέρεια).**



10. Το στερεό εξαΰδατο χλωρίδιο του χρωμίου(III) μπορεί να υπάρχει υπό τη μορφή τριών ισομερών. (i) Γράψτε τους συντακτικούς τύπους των τριών ισομερών και αναφέρετε το είδος της ισομέρειας. (ii) Για την ταυτοποίηση ενός εκ των τριών ισομερών, προσθέσαμε περίσσεια διαλύματος $AgNO_3$ σε διάλυμα 0,0020 mol του αρχικού στερεού και λάβαμε 0,0040 mol $AgCl$. Ποιο ήταν το ισομερές;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: (i) Το στερεό εξαΰδατο χλωρίδιο του χρωμίου(III) έχει τον τύπο $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Εδώ έχουμε την ειδική περίπτωση ισομέρειας ιοντισμού, την ισομέρεια ενυδάτωσης. Τα τρία ισομερή είναι (α) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (β) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (γ) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$
 (ii) Με $AgNO_3$ καταβυθίζονται τα ιόντα Cl^- που βρίσκονται στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Επειδή η αναλογία των moles συμπλόκου/ $AgCl$ είναι 1:2, προφανώς το ισομερές ήταν το (β) που έχει 2 ιόντα Cl^- στην εξωτερική του σφαίρα. **Προσοχή!** Το $[Cr(H_2O)_3Cl_3] \cdot 3H_2O$ ΔΕΝ συμπεριλαμβάνεται στα ισομερή, διότι δεν αποτελεί ΧΛΩΡΙΔΙΟ, όπως δίνεται στην εκφώνηση. (Εδώ τα τρία Cl^- είναι στην εσωτερική σφαίρα και το $[Cr(H_2O)_3Cl_3] \cdot 3H_2O$ είναι ένα τριχλωρο-σύμπλοκο).