

**ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ 2 (17/09/2019)**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ**

**ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ**

**ΕΞΑΜΗΝΟ ΣΠΟΥΔΩΝ**

Οδηγίες εξετάσεως

8 Θέματα πολλαπλών επιλογών: **Ανεξάρτητα από τη διατύπωση, οι σωστές επιλογές είναι από μία έως δύο.** Σημειώστε Χ στον κύκλο με τη σωστή ή τις σωστές επιλογές σας.

2 Θέματα πλήρους ανάπτυξης: Αιτιολογείστε λεπτομερώς την απάντησή σας.

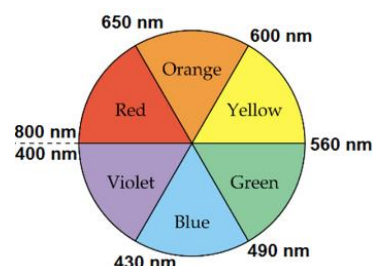
Βαθμολόγηση: Κάθε σωστή επιλογή για τα 8 θέματα πολλαπλών επιλογών, βαθμολογείται με 10. Για κάθε εσφαλμένη απάντηση, αφαιρούνται 3,3 μονάδες.

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): αργιλίου 26,98, μαγγανίου 54,94 (β) Η φασματοχημική σειρά

(γ) Ο δίσκος του Νεύτωνα



**I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < S<sup>2-</sup> < SCN<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> < C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≈ O<sup>2-</sup> < H<sub>2</sub>O < NCS<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub>CN < py ≈ NH<sub>3</sub> < en < bpy < phen < PR<sub>3</sub> < CO ≈ CN<sup>-</sup>**

**ΘΕΜΑΤΑ**

1. Δίνονται τα σύμπλοκα του Co(II): (α) [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, (β) [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, (γ) [Co(SCN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, (δ) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>  
Τη μικρότερη ενεργειακή σχάση (άρση του ενεργειακού εκφυλισμού) των *d* τροχιακών του Co<sup>2+</sup> παρουσιάζει το σύμπλοκο

(α) [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>       (β) [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>       (γ) [Co(SCN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>       (δ) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Στη φασματοχημική σειρά, το ιόν SCN<sup>-</sup> ανήκει στους υποκαταστάτες ασθενούς κρυσταλλικού πεδίου (μικρή Δ<sub>o</sub>). Οι άλλοι υποκαταστάτες είναι μέτριου (NH<sub>3</sub>, en) ή ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου (CN<sup>-</sup>) και η Δ<sub>o</sub> είναι από αρκετά έως πολύ μεγάλη. Άρα, **σωστό είναι το (γ).**

2. Σημειώστε όλους τους τύπους της ισομέρειας που μπορεί να εμφανίσει το σύμπλοκο ιόν τριχλωρο(αιθυλενοδιαμίνη)κυανοκοβαλτικό(III)

(α) ιοντισμού       (β) *cis-trans*       (γ) οπτική       (δ) σύνδεσης

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Ο τύπος του συμπλόκου είναι [Co(en)Cl<sub>3</sub>(CN)]<sup>-</sup>

Ο αριθμός σύνταξης του Co(III) είναι 6 και άρα η γεωμετρία του συμπλόκου είναι οκταεδρική. Με ένα Cl<sup>-</sup> και το CN<sup>-</sup> σε θέση *cis* ή *trans*, έχουμε γεωμετρική ή *cis-trans* ισομέρεια. Επειδή το CN<sup>-</sup> είναι αμφιδοντικός υποκαταστάτης, έχουμε και εμφάνιση ισομέρειας σύνδεσης (κυανο- και ισοκυανο- σύνδεση). Ισομέρεια ιοντισμού δεν είναι εφικτή, αφού δεν υπάρχει ανιόν στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Επίσης, το σύμπλοκο δεν ανήκει σε κάποιον από τους γενικούς τύπους που δίνουν οπτικά ισομερή. **Σωστά είναι τα (β) και (δ).**

3. Η μέγιστη τιμή μαγνητικής ροπής λόγω spin ( $\mu_{\max}$ ), την οποία μπορεί να δώσει ένα σύμπλοκο υψηλού spin της πρώτης σειράς μεταβατικών μετάλλων στη θεμελιώδη κατάσταση, διαπιστώνεται σε σύμπλοκα των ιόντων

- (α)  $\text{Cr}^{3+}$       ● (β)  $\text{Mn}^{2+}$       ● (γ)  $\text{Fe}^{3+}$       ○ (δ)  $\text{Co}^{3+}$

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Επειδή τα  $d$  τροχιακά είναι 5, ο μέγιστος αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων ( $n$ ) είναι επίσης 5 (ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε  $d$  τροχιακό). Από τον τύπο της μαγνητικής ροπής  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

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

Ιόντα του τύπου  $d^5$  είναι μόνο το  ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$  και ο  ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ .

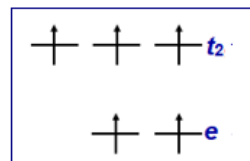
Το  ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$  είναι ιόν του τύπου  $d^3$  με 3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ το  ${}_{27}\text{Co}^{3+}$  είναι ιόν του τύπου  $d^6$  με 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. **Σωστές είναι οι επιλογές (β) και (γ).**

4. Από τα παρακάτω σύμπλοκα του  $\text{Co(III)}$ , αυτά που δεν στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός είναι

- (α)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^+$       ● (β)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]^+$       ○ (γ)  $[\text{Co}(\text{ox})_3]$       ○ (δ)  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$

Το επίπεδο του πολωμένου φωτός στρέφουν τα διαλύματα των συμπλόκων που εμφανίζουν οπτική ισομέρεια. Αυτά είναι τα (γ) και (δ). Το (γ) ανήκει στον γενικό τύπο  $[\text{M}(\text{AA})_3]$ , (όπου AA ο συμμετρικός υποκαταστάτης  $\text{ox} = \text{οξαλικό ιόν}$ ), ενώ το (δ) ανήκει στον γενικό τύπο  $[\text{M}(\text{AA})_2\text{a}_2]$  (AA = αιθυλενοδιαμίνη). Τα σύμπλοκα (α) και (β) εμφανίζουν γεωμετρική (ή *cis-trans* ισομέρεια), ως ανήκοντα στους γενικούς τύπους  $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$  και  $[\text{Ma}_4\text{bc}]$ , αντίστοιχα. Τέτοια σύμπλοκα δεν στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Άρα, **σωστές είναι οι επιλογές (α) και (β).**

5. 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)  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$       ● (β)  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$       ○ (γ)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$       ○ (δ)  $[\text{CoCl}_4]^-$

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Αυτό το διάγραμμα θα μπορούσε να αντιστοιχεί σε κάποιο τετραεδρικό σύμπλοκο. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι πρόκειται για ένα  $d^5$  σύμπλοκο υψηλού spin, όπως είναι κατά κανόνα τα τετραεδρικά σύμπλοκα. Στο  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ , ο α.σ. του  $\text{Mn}^{2+}$  είναι 6 και η γεωμετρία του συμπλόκου οκταεδρική. Συνεπώς, αυτό αποκλείεται. Στο  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ , ο α.σ. του  $\text{Mn}^{2+}$  είναι 4 και άρα το σύμπλοκο είναι τετραεδρικό. Επίσης, το  $\text{Mn}^{2+}$  έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή  $d^5$ .

Στο τετραεδρικό σύμπλοκο  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , ο α.ο. του του Ni είναι +2 και επομένως η ηλεκτρονική του δομή είναι  $d^7$  και αποκλείεται. Ομοίως, αποκλείεται και το τετραεδρικό σύμπλοκο  $[\text{CoCl}_4]^-$ , στο οποίο ο α.ο. του του Co είναι +3 και η ηλεκτρονική του δομή  $d^6$ . Άρα, **σωστή είναι η επιλογή (β).**

6. Ποιο από τα ακόλουθα άτομα που υποδεικνύονται από τις εξωτερικές ηλεκτρονικές τους δομές έχει την υψηλότερη ενέργεια ιοντισμού ( $I_1$ );

- (α)  $3d^14s^2$        (β)  $3d^54s^1$        (γ)  $3d^54s^2$        (δ)  $3d^74s^2$

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Αρχικά πρέπει να βρούμε τα άτομα που αντιστοιχούν στις παραπάνω ηλεκτρονικές δομές.

(α)  $3d^14s^2$  : Στοιχείο του τομέα  $d$ , Περίοδος 4, Ομάδα 3. Είναι το **σκάνδιο (Sc)**.

(β)  $3d^54s^1$  : Στοιχείο του τομέα  $d$ , Περίοδος 4, Ομάδα 6. Είναι το **χρώμιο (Cr)**.

(γ)  $3d^54s^2$  : Στοιχείο του τομέα  $d$ , Περίοδος 4, Ομάδα 7. Είναι το **μαγγάνιο (Mn)**.

(δ)  $3d^74s^2$  : Στοιχείο του τομέα  $d$ , Περίοδος 4, Ομάδα 9. Είναι το **κοβάλτιο (Co)**.

Παρατηρούμε ότι όλα τα στοιχεία ανήκουν στην Περίοδο 4 (1η μεταβατική σειρά), στην οποία εμφανίζονται, από αριστερά προς τα δεξιά, ως εξής: Sc, Cr, Mn, Co. Κατ' αυτή τη σειρά, η ενέργεια ιοντισμού γενικώς αυξάνεται, συνεπώς το Co θα έχει την υψηλότερη ενέργεια ιοντισμού.

**Σωστή είναι η επιλογή (δ).**

7. Για το σύμπλοκο  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , η ενέργεια διαχωρισμού είναι ίση με  $21.600 \text{ cm}^{-1}$ . Το χρώμα ενός υδατικού διαλύματος αυτού του συμπλόκου είναι

- (α) κίτρινο       (β) πορτοκαλί       (γ) κυανό (μπλε)       (δ) άχρωμο

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό. Από τη γνωστή σχέση  $\Delta_o = 1/\lambda$  που συνδέει την ενέργεια διαχωρισμού  $\Delta_o$  με το μήκος κύματος  $\lambda$  του απορροφούμενου φωτός από ένα διάλυμα συμπλόκου, προκύπτει:

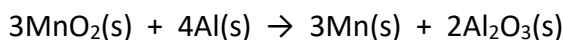
$$\lambda = \frac{1}{\Delta_o} = \frac{1}{21.600 \text{ cm}^{-1}} = 4,63 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Επειδή  $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm}$ , έχουμε  $4,63 \times 10^{-5} \text{ cm} = 463 \text{ nm}$ . Αυτό το μήκος κύματος εμπίπτει στην ορατή περιοχή (κυανό) και το διάλυμα θα δείχνει το συμπληρωματικό χρώμα του κυανού, δηλαδή το **πορτοκαλί**. Άρα, η σωστή επιλογή είναι η (β).

8. Βιομηχανικά, το μαγγάνιο λαμβάνεται από το μετάλλευμά του, τον πυρολουσίτη,  $\text{MnO}_2$ . Σε μικρό ποσοστό, μεταλλικό μαγγάνιο παρασκευάζεται από  $\text{MnO}_2$  μέσω αναγωγής με μεταλλικό αργίλιο. Πόσα kg μαγγανίου μπορούν να παραχθούν από  $1,00 \text{ kg}$  αργιλίου κατά την αναγωγή οξειδίου του μαγγανίου(IV);

- (α)  $0,945 \text{ kg}$        (β)  $1,08 \text{ kg}$        (γ)  $1,53 \text{ kg}$        (δ)  $1,65 \text{ kg}$

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Αρχικά, πρέπει να διατυπώσουμε τη χημική εξίσωση που λαμβάνει χώρα:



Σύμφωνα με αυτή την αντίδραση, για την παραγωγή  $3 \text{ mol Mn}$  απαιτούνται  $4 \text{ mol Al}$ . Χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες γραμμομοριακές μάζες λαμβάνουμε:

$$1000 \text{ g Al} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26,98 \text{ g Al}} \times \frac{3 \text{ mol Mn}}{4 \text{ mol Al}} \times \frac{54,94 \text{ g Mn}}{1 \text{ mol Mn}} = 1,53 \times 10^3 \text{ g Mn} = \mathbf{1,53 \text{ kg Mn}}$$

Άρα, σωστή είναι η επιλογή (γ).

9. Δίνεται το επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο ιόν  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

(α) Ποιοι είναι οι τύποι και τα ονόματα κατά IUPAC των τεσσάρων συμπλόκων που λαμβάνονται κατά τη διαδοχική αντικατάσταση των μορίων της  $\text{NH}_3$  από ιόντα  $\text{Cl}^-$ ;

(β) Σχεδιάστε και ονοματίστε τα ισομερή, τα οποία ενδεχομένως εμφανίζει κάποιο από τα σύμπλοκα που βρήκατε στο (α).

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας συμπλόκων, έχουμε:

(α)  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ : **ιόν του τετρααμμινοπαλλαδίου(II)**

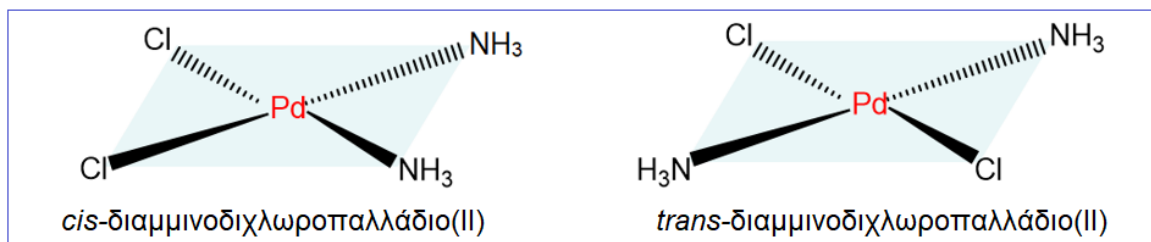
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ : **ιόν του τριαμμινοχλωροπαλλαδίου(II)**

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ : **διαμμινοδιχλωροπαλλάδιο(II)**

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ : **αμμिनτριχλωροπαλλαδικό(II) ιόν**

$[\text{PdCl}_4]^{2-}$ : **τετραχλωροπαλλαδικό(II) ιόν**

(β) Όλα τα σύμπλοκα είναι επίπεδα τετραγωνικά, οπότε είναι δυνατή η εμφάνιση γεωμετρικής ισομέρειας (*cis-trans*), για όσα αντιστοιχούν στον γενικό τύπο  $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$ , όπου τα a και b είναι μονοδοντικοί υποκαταστάτες. Από τα παραπάνω πέντε σύμπλοκα, το  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  είναι του τύπου  $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$  και **εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια**. Τα δύο ισομερή είναι:



10. (i) Σχεδιάστε τη δομή του  $trans\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ . (ii) Σχεδιάστε το διάγραμμα διαχωρισμού των d τροχιακών του κρυσταλλικού πεδίου και βρείτε αν το σύμπλοκο είναι χαμηλού ή υψηλού spin.

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** (i) Εδώ, ο σίδηρος έχει αριθμό οξείδωσης +2 και αριθμό σύνταξης 6. Δηλαδή, έχουμε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο, το οποίο επειδή είναι *trans*, οι δύο ομάδες CO βρίσκονται σε αντιδιαμετρικές θέσεις (Σχήμα α).

(ii) Το κεντρικό μεταλλοϊόν  $\text{Fe}^{2+}$  έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή  $3d^6$ . Επειδή οι υποκαταστάτες  $\text{CN}^-$  και  $\text{CO}$  είναι ισχυρού πεδίου, δημιουργούν μεγάλο διαχωρισμό  $\Delta_o$  και επομένως το σύμπλοκο θα είναι χαμηλού spin και το ζητούμενο διάγραμμα θα έχει τη μορφή του Σχήματος β.

