

# 1 Γενικές ιδιότητες των μεταβατικών στοιχείων

## Σκοπός

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι κατ' αρχάς να γνωρίσουμε ποια είναι τα μεταβατικά μέταλλα και ποιες οι ηλεκτρονικές τους δομές και στη συνέχεια να μελετήσουμε τις σπουδαιότερες ιδιότητες αυτών, όπως ατομικές ακτίνες (μεγέθη ατόμων), ενέργειες ιοντισμού, πυκνότητες, σημεία τήξεως, οξειδωτικές καταστάσεις, μαγνητικά χαρακτηριστικά και εμφάνιση έγχρωμων ενώσεων. Ταυτόχρονα, επιδιώκεται να κατανοήσουμε πώς μεταβάλλονται αυτές οι ιδιότητες μέσα στον Περιοδικό Πίνακα, σε συνδυασμό με την ηλεκτρονική δομή των μεταβατικών μετάλλων, και πώς χρησιμοποιούμε τις διάφορες περιοδικές τάσεις για να εξηγήσουμε μερικές φυσικές και χημικές ιδιότητες αυτών των στοιχείων.

## Μαθησιακοί στόχοι

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

- ♦ Να γνωρίζετε ποια είναι τα μεταβατικά στοιχεία ή **μεταβατικά μέταλλα** (M.M.), τη θέση τους στον Περιοδικό Πίνακα (Π.Π.), καθώς και τα ονόματα και τα χημικά τους σύμβολα.
- ♦ Να αναφέρετε εκείνα τα γνωρίσματα που κάνουν τα M.M. να ξεχωρίζουν από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων.
- ♦ Να βρίσκετε και να διατυπώνετε τις **ηλεκτρονικές δομές** των M.M. και των ιόντων τους.
- ♦ Να αναφέρετε τις σημαντικότερες ιδιότητες των M.M. και πώς αυτές μεταβάλλονται περιοδικά μέσα στον Π.Π.
- ♦ Να ορίζετε τους παράγοντες που καθορίζουν τις **ατομικές ακτίνες** και να εξηγείτε τις τάσεις μεταβολής αυτών μέσα στον Π.Π.
- ♦ Να ερμηνεύετε το φαινόμενο της **λανθανιδικής συστολής** και τις επιπτώσεις του σε φυσικές ιδιότητες των M.M.
- ♦ Να εξηγείτε τις μεταβολές των **ενεργειών ιοντισμού** των μεταβατικών στοιχείων και να εφαρμόζετε τα **δυναμικά οξειδωσης** για να εξηγείτε την επίδραση οξέων πάνω σε αυτά.
- ♦ Να συσχετίζετε τις τιμές των **σημείων τήξεως** των M.M. με την ηλεκτρονική τους δομή.
- ♦ Να εξηγείτε τη μεταβολή της **πυκνότητας** των M.M. συναρτήσει του ατομικού αριθμού αυτών.
- ♦ Να βρίσκετε τους **αριθμούς οξειδωσης** των M.M. και να εξηγείτε γιατί αυτοί είναι πολλοί σε σχέση με τα μέταλλα των κυρίων ομάδων.
- ♦ Να ερμηνεύετε την **καταλυτική δράση** των M.M. και να αναφέρετε παραδείγματα γι' αυτήν.
- ♦ Να εξηγείτε πότε μια ουσία εμφανίζει **έγχρωμη**.
- ♦ Να γνωρίζετε ποιες ουσίες ονομάζουμε **παραμαγνητικές, διαμαγνητικές και σιδηρομαγνητικές** και πώς προβλέπουμε τις μαγνητικές ιδιότητες μιας ιοντικής ένωσης M.M.

## Έννοιες – κλειδιά

- Ακτινίδια
- Αριθμός οξειδωσης
- Ατομική ακτίνα
- Βιοκαταλύτες
- Διαμαγνητική ουσία
- Δραστικό πυρηνικό φορτίο
- Δυναμικό οξειδωσης
- Λευκό φως
- Μαγνητόνη του Bohr
- Μαγνητική ροπή λόγω spin
- Μεταβατικά μέταλλα
- Μεταλλική ακτίνα
- Μεταλλοένζυμα
- Ομοιοπολική ακτίνα

- Ενέργεια ιοντισμού
- Ενεργό κέντρο
- Εσωτερικά μεταβατικά στοιχεία
- Ζυγός Gouy
- Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα
- Ιοντική ακτίνα
- Ιχνοστοιχείο
- Καταλύτης
- Λανθανίδια
- Λανθανιδική συστολή
- Ορατό φάσμα
- Παραμαγνητική ουσία
- Περιοδικές τάσεις
- Περιοδικός νόμος
- Περιοχή Weiss
- Σημείο τήξεως
- Σιδηρομαγνητισμός
- Σπάνιες γαίες
- Σταθερά θωράκισης ή προάσπισης
- Συμπληρωματικά χρώματα

## Εισαγωγικές παρατηρήσεις

Τα μεταβατικά στοιχεία ακολουθούν, όπως όλα τα άλλα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα, τον λεγόμενο **περιοδικό νόμο**, ο οποίος ορίζει ότι όταν τα στοιχεία κατατάσσονται κατ' αύξοντα ατομικό αριθμό, οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται περιοδικά. Αυτές οι κανονικότητες που παρατηρούνται στις μεταβολές των ιδιοτήτων των στοιχείων ονομάζονται **περιοδικές τάσεις** και είναι αποτέλεσμα της κανονικότητας των μεταβολών που εμφανίζουν οι ηλεκτρονικές δομές των στοιχείων.

Στις σημαντικές περιοδικές τάσεις των στοιχείων περιλαμβάνονται η ατομική και ιοντική ακτίνα, η ενέργεια ιοντισμού, η ηλεκτραρνητικότητα, η ηλεκτρονική συγγένεια, ο μεταλλικός χαρακτήρας και η χημική δραστηριότητα. Όλες αυτές οι περιοδικές τάσεις στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των στοιχείων εξαρτώνται από την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων και ειδικότερα από τη δομή του φλοιού σθένους. Είναι δηλαδή απόρροια του τριπλού συσχετισμού που υπάρχει ανάμεσα στην ηλεκτρονική δομή, τη θέση του στοιχείου στον Περιοδικό Πίνακα και τις ιδιότητές του. Οι περιοδικές τάσεις επιτρέπουν στους χημικούς να προβλέπουν γρήγορα και αξιόπιστα τις ιδιότητες ενός στοιχείου.

Τα μεταβατικά μέταλλα παρουσιάζουν μια ιδιαιτερότητα στον τρόπο μεταβολής των ιδιοτήτων τους, σε σύγκριση με τα στοιχεία των κυρίων ομάδων. Συγκεκριμένα, εμφανίζουν ομοιότητες ιδιοτήτων, όχι μόνο κατακόρυφα, δηλαδή μέσα στην ίδια ομάδα, αλλά και οριζόντια, μέσα στην ίδια σειρά (περίοδο). Πάντως, η σημαντικότερη γενίκευση που θα μπορούσαμε να κάνουμε είναι ότι όλα ανεξαιρέτως τα μεταβατικά στοιχεία είναι μέταλλα με υψηλά σημεία τήξεως και ζέσεως, καλή έως άριστη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και μέτρια μέχρι εξαιρετικά μεγάλη σκληρότητα.

Στο κεφάλαιο αυτό, αφού κάνουμε την απαραίτητη γνωριμία με τα μεταβατικά στοιχεία, θα μελετήσουμε τις ηλεκτρονικές δομές τους και κατόπιν τις ιδιότητες που σχετίζονται άμεσα με αυτές, όπως ατομικές ακτίνες (μέγεθος ατόμων), ενέργειες ιοντισμού, σημεία τήξεως, οξειδωτικές καταστάσεις, καταλυτικές ιδιότητες, χρώμα και μαγνητικά χαρακτηριστικά. Όπως θα δούμε, κατά την εξέταση αυτών των ιδιοτήτων, κάποιες εξαρτώνται άμεσα από την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων και κάποιες έμμεσα.

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τις ενότητες:

- 1.1 Μια πρώτη γνωριμία με τα μεταβατικά στοιχεία
- 1.2 Ηλεκτρονικές δομές
- 1.3 Ατομικές ακτίνες (μέγεθος ατόμων)
- 1.4 Πυκνότητες
- 1.5 Ενέργειες ιοντισμού – δυναμικά οξείδωσης
- 1.6 Σημεία τήξεως

- 1.7 Οξειδωτικές καταστάσεις
  - 1.8 Καταλυτικές ιδιότητες
  - 1.9 Χρώμα ιοντικών ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων
  - 1.10 Μαγνητικές ιδιότητες
- Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

## 1.1 Μια πρώτη γνωριμία με τα μεταβατικά στοιχεία

Ο Περιοδικός Πίνακας των χημικών στοιχείων αποτελείται από 118 στοιχεία ταξινομημένα σε 7 οριζόντιες σειρές (περιόδους) και σε 18 στήλες (ομάδες). Η συντριπτική πλειονότητα των στοιχείων (91) είναι μέταλλα. Τα υπόλοιπα είναι αμέταλλα (20) και μεταλλοειδή (7). (Σχ. 1.1).

Ανάλογα με τον τύπο του υποφλοιού στον οποίο εισέρχεται το τελευταίο ηλεκτρόνιο, σύμφωνα με την αρχή της δόμησης, ο Π.Π. χωρίζεται σε 4 τομείς (blocks). Για τα στοιχεία των κυρίων ομάδων (ή αντιπροσωπευτικών στοιχείων), έχουμε τον τομέα *s* (*s* block) και τον τομέα *p* (*p* block). Στον τομέα *s*, όλα τα στοιχεία είναι μέταλλα, εκτός από το υδρογόνο. Στον τομέα *p*, έχουμε 11 μέταλλα, 7 μεταλλοειδή και 19 αμέταλλα. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία είναι μέταλλα και αποτελούν τις δευτερεύουσες ομάδες του Π.Π. Πρόκειται για τα στοιχεία του τομέα *d* (*d* block) και τα στοιχεία του τομέα *f* (*f* block). Στο Σχήμα 1.2, παριστάνεται ο διαχωρισμός του Π.Π. στους τομείς *s*, *p*, *d* και *f* και δίνεται έμφαση στη θέση που κατέχουν τα μέταλλα στον Π.Π.

**Ποια στοιχεία ονομάζουμε μεταβατικά; Δώστε ένα παράδειγμα.**

**Μεταβατικά στοιχεία ή μεταβατικά μέταλλα ή μέταλλα μετάπτωσης (M.M.)** ονομάζουμε εκείνα τα μεταλλικά στοιχεία, τα οποία έχουν έναν *d* υποφλοιό εν μέρει συμπληρωμένο ή σχηματίζουν εύκολα ιόντα με *d* υποφλοιούς εν μέρει συμπληρωμένους. Στο Σχήμα 1.2, τα μεταβατικά μέταλλα αποτελούν τον τομέα *d* και είναι ταξινομημένα σε 4 σειρές και 10 στήλες, δίνοντας συνολικά 40 στοιχεία, δηλαδή περισσότερα από το 1/3 όλων των στοιχείων είναι μεταβατικά μέταλλα! Παράδειγμα μεταβατικού μετάλλου είναι ο σίδηρος του οποίου η ηλεκτρονική δομή είναι  $[Ar]3d^64s^2$ .

1																	18																																																												
1	2											13	14	15	16	17	18																																																												
H	He											B	C	N	O	F	Ne																																																												
		Μέταλλα										Μεταλλοειδή			Αμέταλλα																																																														
3	4											13	14	15	16	17	18																																																												
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																												
11	12											13	14	15	16	17	18																																																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																												
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																																																												
Cs	Ba											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																												
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																																												
Fr	Ra											Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																																																												
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																															

**Σχήμα 1.1**

**Ο Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων με τη διάκριση αυτών σε μέταλλα, αμέταλλα και μεταλλοειδή.** Αυτός ο πίνακας περιλαμβάνει και τα 7 υπερακτινίδια ( $Z=112-118$ ) των οποίων η ανακάλυψη και τα οριστικά τους ονόματα έγιναν αποδεκτά από την IUPAC τα λίγα τελευταία χρόνια.

3B		4B		5B		6B		7B		8B			1B		2B					
3		4		5		6		7		8			9		10		11		12	
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30											
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn											
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48											
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd											
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80											
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg											
89	104	105	106	107	108	109	110	111	112											
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn											

1A		2A												3A		4A		5A		6A		7A		8A	
1		2												13		14		15		16		17		18	
1	H													5	6	7	8	9	10						
3	Li	Be												13	14	15	16	17	18						
11	Na	Mg												31	32	33	34	35	36						
19	K	Ca												49	50	51	52	53	54						
37	Rb	Sr												81	82	83	84	85	86						
55	Cs	Ba												113	114	115	116	117	118						
87	Fr	Ra																							

58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71	
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu														
90	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr													

	Μέταλλα		Μεταλλοειδή		Αμέταλλα
--	---------	--	-------------	--	----------

### Σχήμα 1.2

Ο διαχωρισμός του Π.Π. στους τομείς *s*, *p*, *d* και *f* με έμφαση στη θέση που κατέχουν τα μέταλλα στον Π.Π. Παρατηρούμε ότι από τους τέσσερις τομείς, ο τομέας *d* με 40 στοιχεία είναι ο μεγαλύτερος από όλους.

Πώς εξηγείται η κατάταξη των στοιχείων των Ομάδων 11 (ή 1B) και 12 (ή 2B) στα μεταβατικά μέταλλα;

Στην Ομάδα 11 ανήκουν τα φυσικά στοιχεία Cu, Ag και Au. Ο χαλκός, για παράδειγμα, ως ελεύθερο άτομο, έχει την ηλεκτρονική δομή  $[Ar]3d^{10}4s^1$ , στην οποία ο υποφλοιός 3*d* είναι συμπληρωμένος. Όμως, ο χαλκός σχηματίζει εύκολα το ιόν χαλκός(II), του οποίου η δομή  $[Ar]3d^9$  εμφανίζει ασυμπλήρωτο τον υποφλοιό 3*d* και άρα (σύμφωνα με τον ορισμό) ανήκει στα Μ.Μ. Το ίδιο ισχύει και για τα ομόλογά του Ag και Au.

Τα μέταλλα της Ομάδας 12, ψευδάργυρος, κάδμιο και υδράργυρος έχουν συμπληρωμένους *d* υποφλοιούς, τόσο ως στοιχεία όσο και ως κοινά ιόντα  $M^{2+}$ , οπότε υπό την αυστηρή έννοια του όρου δεν ανήκουν στα μεταβατικά στοιχεία. Όμως, κατατάσσονται στα Μ.Μ. επειδή, ως προς τις ιδιότητές τους, εμφανίζουν μεγαλύτερες ομοιότητες με αυτά παρά με τα μέταλλα των κυρίων ομάδων.

Μέσα σε μια περίοδο αντιπροσωπευτικών στοιχείων, οι χημικές και φυσικές ιδιότητες από στοιχείο σε στοιχείο μεταβάλλονται σημαντικά. Αντίθετα, τα μεταβατικά μέταλλα δείχνουν μεγάλες ομοιότητες μέσα σε μια δεδομένη περίοδο, όπως ασφαλώς και μέσα σε μια ομάδα. Ποια εξήγηση υπάρχει γι' αυτό;

Στα Μ.Μ., το τελευταίο ηλεκτρόνιο προστίθεται σε εσώτερο υποφλοιό  $d$  και, ως γνωστόν, τα  $d$  ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν τόσο εύκολα στον σχηματισμό δεσμών, όσο τα εξώτερα τους  $s$  ηλεκτρόνια, τα οποία είναι κοινά για όλα τα στοιχεία μιας μεταβατικής σειράς. Π.χ., Mn:  $[\text{Ar}]3d^54s^2$ , Fe:  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ , Ni:  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ . Το ότι κοινά ηλεκτρόνια συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμών, συνεπάγεται ασφαλώς και κάποια ομοιότητα σε χημικές και φυσικές ιδιότητες.

Ποια άλλα στοιχεία του Π.Π. θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως μεταβατικά μέταλλα;

Συχνά, οι χημικοί εντάσσουν τις δύο σειρές στοιχείων που βρίσκονται χαμηλά στον Περιοδικό Πίνακα στα Μ.Μ. Οι δύο αυτές σειρές, οι οποίες συχνά αναφέρονται ως **εσωτερικά μεταβατικά στοιχεία**, έχουν εν μέρει συμπληρωμένους  $f$  υποφλοιούς σε συνήθεις οξειδωτικές καταστάσεις. Τα στοιχεία στην πρώτη σειρά ονομάζονται **λανθανίδια (λανθανοειδή)**, ή **σπάνιες γαίες** και τα στοιχεία στη δεύτερη σειρά ονομάζονται **ακτινίδια (ακτινοειδή)**. Οι δύο αυτές κατηγορίες στοιχείων μαζί, αποτελούν τον τομέα  $f$  ( $f$  block), όπως δείχνει το Σχήμα 1.2.

Ποια είναι εκείνα τα γνωρίσματα που κάνουν τα μεταβατικά στοιχεία να ξεχωρίζουν από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων;

1. Όλα τα μεταβατικά στοιχεία είναι μέταλλα.
2. Με εξαίρεση τα στοιχεία της Ομάδας 12, έχουν υψηλά σημεία τήξεως και υψηλά σημεία ζέσεως και είναι σκληρά στερεά. Για παράδειγμα, από τα στοιχεία της 4ης περιόδου και από το σκάνδιο προς τον χαλκό, το χαμηλότερο σημείο τήξεως έχει ο χαλκός ( $1083^\circ\text{C}$ ) και το υψηλότερο το βανάδιο ( $1890^\circ\text{C}$ ). Από τα μέταλλα των κυρίων ομάδων, μόνο το βηρύλλιο τήκεται πάνω από τους  $1000^\circ\text{C}$ , ενώ τα υπόλοιπα τήκονται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σημειώνεται ότι ο υδράργυρος είναι υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
3. Με εξαίρεση τα στοιχεία των Ομάδων 3 και 12, κάθε μεταβατικό στοιχείο έχει αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις. Για παράδειγμα, το βανάδιο υπάρχει υπό μορφή ιόντων με μόρια νερού σε όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις από +2 μέχρι +5. Από τα μέταλλα των κυρίων ομάδων μόνο τα βαρύτερα (π.χ. Tl, Sn, Pb, Bi) δείχνουν περισσότερες από μία οξειδωτικές καταστάσεις. Λόγω του πλήθους των οξειδωτικών τους καταστάσεων, τα μεταβατικά στοιχεία εμπλέκονται συχνά σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.
4. Τα ιόντα των μεταβατικών μετάλλων και οι ενώσεις τους είναι συνήθως έγχρωμες.
5. Τα μεταβατικά μέταλλα σχηματίζουν πολλά σύμπλοκα ιόντα.
6. Πολλά από τα μεταβατικά μέταλλα και τις ενώσεις τους είναι παραμαγνητικά. Οι περισσότερες ενώσεις των μετάλλων των κυρίων ομάδων είναι άχρωμες και διαμαγνητικές.
7. Πολλά από τα μεταβατικά μέταλλα και τις ενώσεις τους είναι δραστικοί καταλύτες.

Ποιο ρόλο παίζει η ηλεκτρονική δομή στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των στοιχείων;

Η ηλεκτρονική δομή βρίσκεται στο κέντρο κάθε συζήτησης γύρω από οποιοδήποτε στοιχείο του Π.Π., δεδομένου ότι οι χημικές του ιδιότητες σχετίζονται πρωτίστως με την ηλεκτρονική του δομή και ιδιαίτερα με τη δομή του φλοιού σθένους του στοιχείου. Ειδικά, για τα μεταβατικά στοιχεία, η προσοχή μας στρέφεται στην ηλεκτρονική δομή των εξώτερων υποφλοιών  $(n-1)d$  και  $ns$ .

Λόγω της καθοριστικής σημασίας της ηλεκτρονικής δομής στη διαμόρφωση των ιδιαίτερων γνωρισμάτων των μεταβατικών στοιχείων, αυτή θα μελετηθεί πρώτη. Στη συνέχεια, θα

εξετάσουμε τις τάσεις που διαφαίνονται στις ατομικές ακτίνες, ενέργειες ιοντισμού, σημεία τήξεως, πυκνότητες, καθώς και στις οξειδωτικές τους καταστάσεις. Επίσης, θα μελετήσουμε τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των μεταβατικών μετάλλων, όπως παραμαγνητισμός, χρώμα και καταλυτικές ιδιότητες.

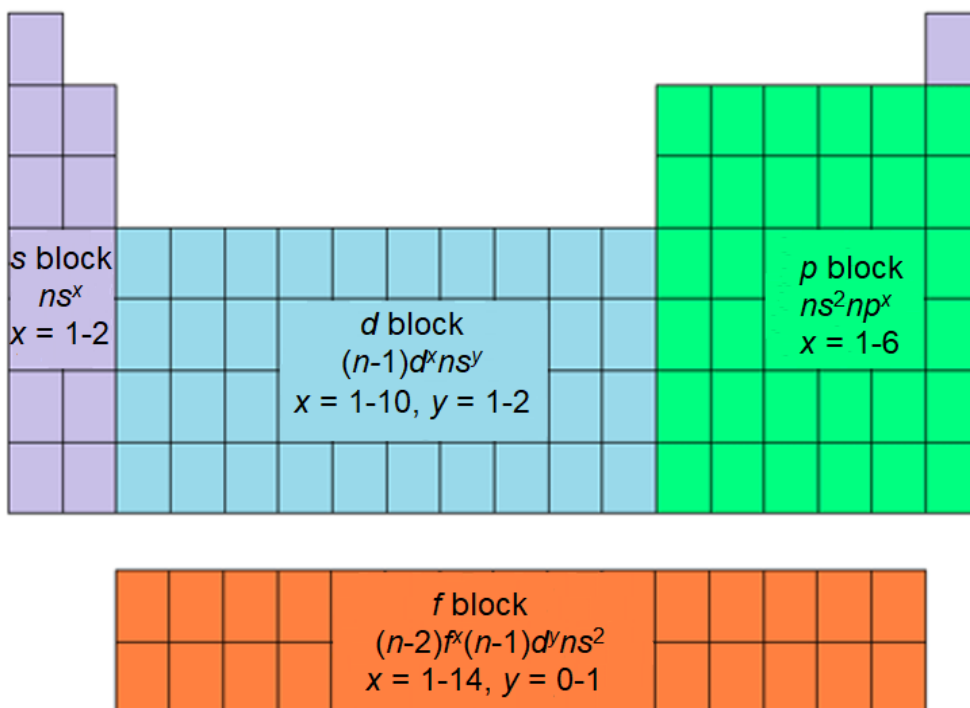
## 1.2 Ηλεκτρονικές δομές

### Πώς βρίσκουμε την ηλεκτρονική δομή ενός μεταβατικού στοιχείου;

Ο πιο αξιόπιστος τρόπος εύρεσης της ηλεκτρονικής δομής ενός στοιχείου (όχι μόνο μεταβατικού) είναι με τη χρήση του Περιοδικού Πίνακα. Θα πρέπει δηλαδή να γνωρίζουμε τη θέση του στοιχείου στον Π.Π. (τομέας ή block, περίοδος, ομάδα, ατομικός αριθμός). Θυμόμαστε ότι ο ατομικός αριθμός συμπίπτει με τον αύξοντα αριθμό του στοιχείου στον Π.Π. Ο τομέας (s, p, d, f) μάς δίνει τον ή τους υποφλοιούς σθένους. Ο αριθμός της περιόδου μάς δίνει τον κύριο κβαντικό αριθμό (n) του ή των υποφλοιών σθένους. Ο αριθμός της ομάδας μάς δίνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους, ενώ ο ατομικός αριθμός μάς δίνει τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων του ατόμου. Βέβαια, όλα αυτά απαιτούν πολύ καλή γνώση του Π.Π. Η παρακάτω μορφή του Π.Π. (Σχ. 1.3), διευκολύνει την εύρεση της ηλεκτρονικής δομής ενός στοιχείου.

### Παράδειγμα 1.1 Εύρεση της ηλεκτρονικής δομής ενός στοιχείου

Διατυπώστε την ηλεκτρονική δομή των ατόμων των στοιχείων μαγγάνιο (Mn) και κασσίτερος (Sn) με βάση τη θέση τους στον Π.Π.



**Σχήμα 1.3** Γενικοί τύποι που δείχνουν τη συμπλήρωση με ηλεκτρόνια των υποφλοιών σθένους των στοιχείων ανά τομέα του Π.Π. Απαραίτητη θεωρείται η ακριβής θέση του στοιχείου, του οποίου αναζητούμε την ηλεκτρονική δομή, στον Π.Π.

## Απάντηση

Ακολουθούμε τα εξής βήματα:

1. Το μαγγάνιο, Mn, ανήκει στα μεταβατικά στοιχεία (τομέας  $d$ ). Άρα, θα έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή  $(n-1)d^x ns^y$
2. Το Mn ανήκει στην 4η Περίοδο, άρα  $n = 4$  και  $n - 1 = 3$ .
3. Το Mn ανήκει στην Ομάδα 7, άρα  $x + y = 7$  και επειδή  $y = 2$  θα είναι  $x = 5$
4. Το Mn έχει ατομικό αριθμό 25 και το ευγενές αέριο της προηγούμενης περιόδου είναι το Ar. Συνεπώς, η ηλεκτρονική δομή του Mn είναι  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ .

Ομοίως, για το άτομο του Sn έχουμε:

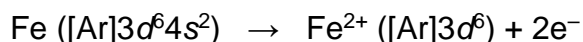
1. Ο κασσίτερος, Sn, ανήκει στον τομέα  $p$ . Άρα, θα έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή  $ns^2 np^x$
2. Ο Sn ανήκει στην 5η Περίοδο, άρα  $n = 5$ .
3. Ο Sn ανήκει στην Ομάδα 14 (ή 4A), άρα  $x + 2 = 4$ , δηλαδή  $x = 2$ .
4. Ο Sn έχει ατομικό αριθμό 50 και το ευγενές αέριο της προηγούμενης περιόδου είναι το Kr. Επίσης, προηγείται ο συμπληρωμένος υποφλοιός  $4d$ . Συνεπώς, η ηλεκτρονική δομή του Sn είναι  $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^2$ .

**Ποια ιόντα σχηματίζουν τα μεταβατικά μέταλλα και πώς βρίσκουμε την ηλεκτρονική τους δομή;**

Στην πλειονότητά τους τα Μ.Μ. σχηματίζουν περισσότερα από ένα κατιόντα με διαφορετικά φορτία. Για παράδειγμα, ο σίδηρος έχει τα κατιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ . Κανένα από αυτά δεν έχει δομή ευγενούς αερίου. Κάτι τέτοιο, στην περίπτωση του Fe θα απαιτούσε την απομάκρυνση οκτώ ηλεκτρονίων από το ουδέτερο άτομο, πράγμα το οποίο ενεργειακά είναι αδύνατο.

Όταν σε κάποιες αντιδράσεις τους τα άτομα των Μ.Μ. σχηματίζουν ιόντα, τότε γενικά χάνουν πρώτα τα εξώτερα ηλεκτρόνια  $ns$ . Κατόπιν μπορούν να χάσουν ένα ή δύο  $(n-1)d$  ηλεκτρόνια. Τα ιόντα με φορτίο  $2+$  είναι συνήθη για τα Μ.Μ. και προκύπτουν με την απομάκρυνση των ενεργειακά υψηλότερων  $ns$  ηλεκτρονίων από το άτομο. Πολλά Μ.Μ. σχηματίζουν επίσης ιόντα με φορτίο  $3+$  χάνοντας, εκτός από δύο  $ns$  ηλεκτρόνια και ένα ηλεκτρόνιο  $(n-1)d$ .

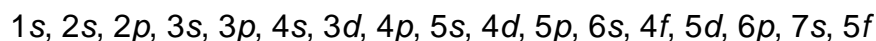
Έτσι, ο σχηματισμός των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  παριστάνεται ως εξής:



Παραδείγματα συνηθισμένων ιόντων Μ.Μ. είναι τα:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Γιατί πρέπει να αποφεύγουμε να χρησιμοποιούμε την Αρχή της Δόμησης, προκειμένου να διατυπώσουμε την ηλεκτρονική δομή ενός στοιχείου;**

Κατά την Αρχή της Δόμησης, η ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου βρίσκεται συμπληρώνοντας διαδοχικά υποφλοιούς κατά την εξής σειρά:



Αν πάρουμε για παράδειγμα το άτομο Mn που έχει 25 ηλεκτρόνια, η ηλεκτρονική δομή που θα λάβουμε, βάσει της παραπάνω σειράς, είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$  ή  $[\text{Ar}]4s^2 3d^5$ . Αυτή θα πρέπει να την αλλάξουμε σε  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ , ώστε οι υποφλοιοί να εμφανίζονται κατά αυξανόμενο κύριο κβαντικό αριθμό  $n$ . Αν αυτό το αμελήσουμε, τότε υπάρχει κίνδυνος σοβαρών λαθών, όπως π.χ. να αναγράψουμε τη δομή του ιόντος  $\text{Mn}^{2+}$  ως  $[\text{Ar}]4s^2 3d^6$  (με 3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια), αντί του ορθού  $[\text{Ar}]3d^5$  (με 5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια).

## Παράδειγμα 1.2 Εύρεση στοιχείου από την ηλεκτρονική δομή ενός ιόντος του

Ένα ιόν  $M^{2+}$ , από την πρώτη σειρά μεταβατικών μετάλλων, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στον υποφλοιό  $3d$ . Ποιο είναι το στοιχείο  $M$ ; Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει;

### Απάντηση

Ο σχηματισμός του ιόντος  $M^{2+}$  της πρώτης σειράς μεταβατικών στοιχείων συνεπάγεται την απόσπαση των δύο ηλεκτρονίων  $4s$ . Αυτό σημαίνει ότι η ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του ατόμου  $M$  είναι  $3d^4 4s^2$ . Λόγω της αυξημένης σταθερότητας που έχουν οι ημισυμπληρωμένοι υποφλοιοί, η δομή αυτή μετατρέπεται σε  $3d^6 4s^1$  και άρα η ηλεκτρονική δομή του  $M$  είναι  $[Ar]3d^6 4s^1$ . Συνολικά το  $M$  έχει 24 ηλεκτρόνια και συνεπώς ο ατομικός του αριθμός είναι επίσης 24. Δηλαδή, πρόκειται για το  $24^{\circ}$  στοιχείο του Π.Π. που είναι το χρώμιο. Παρατηρούμε ότι αυτό διαθέτει 6 ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

## 1.3 Ατομικές ακτίνες (μέγεθος ατόμων)

### Πώς ορίζεται η ακτίνα ενός ατόμου;

Αν θεωρήσουμε ότι ένα μεμονωμένο άτομο είναι σφαιρικό, τότε η ακτίνα του θα είναι η απόσταση από το κέντρο του πυρήνα μέχρι την περιοχή του εξώτατου ηλεκτρονίου. Επειδή όμως τα όρια των ηλεκτρονικών νεφών δεν είναι σαφή, ο ακριβής προσδιορισμός της ακτίνας ενός ατόμου είναι πρακτικά αδύνατος. Εξάλλου, τα άτομα βρίσκονται συνήθως ενωμένα με άλλα άτομα, μέσα σε μόρια ή μεταλλικά πλέγματα και το γεγονός αυτό επηρεάζει τη μορφή των εξωτερικών ηλεκτρονικών νεφών, άρα και το μέγεθος των ατόμων. Γι' αυτό, οι εκτιμήσεις του μεγέθους των ατόμων είναι προσεγγιστικές, εξαρτώμενες από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες υπάρχει το άτομο, αλλά και από τη μέθοδο μετρήσεως.

### Ο όρος «ατομική ακτίνα» είναι γενικός. Ποια είδη ατομικών ακτίνων διακρίνουμε, ανάλογα με το χημικό περιβάλλον ενός ατόμου; Πώς συγκρίνονται τα διάφορα είδη ακτίνων μεταξύ τους;

Αν το άτομο βρίσκεται ομοιοπολικά ενωμένο σε μια ένωση, τότε η ατομική ακτίνα ονομάζεται και **ομοιοπολική ακτίνα**. Αυτή ισούται με το μισό της απόστασης δύο ομοιοπυρηνικών ατόμων ενωμένων με απλό χημικό δεσμό. Π.χ., η απόσταση (μήκος δεσμού)  $Cl-Cl$  στο μόριο  $Cl_2$  είναι 198 pm και άρα η ομοιοπολική ακτίνα του  $Cl$  είναι 99 pm. Στον μεταλλικό χαλκό, η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων  $Cu$  είναι 256 pm. Το μισό αυτής της απόστασης (128 pm) ονομάζεται **μεταλλική ακτίνα** του  $Cu$ .

Συνεπώς, όταν μιλούμε για ατομική ακτίνα εννοούμε την μεταλλική ακτίνα, αν πρόκειται για μέταλλα, ή την ομοιοπολική ακτίνα για όλες τις άλλες περιπτώσεις, πλην των ιοντικών ενώσεων. Η ατομική ακτίνα δεν πρέπει να συγχέεται με την **ιοντική ακτίνα** η οποία εκφράζει τη συνεισφορά ενός ιόντος στην απόσταση μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ιόντων σε μια στερεά ιοντική ένωση.

Εκ του τρόπου ορισμού τους, προκύπτει ότι η ομοιοπολική ακτίνα, λόγω αλληλοσυγχώνευσης των εξωτερικών ηλεκτρονικών νεφών των ατόμων κατά τη δημιουργία του δεσμού, θα είναι μικρότερη από τη μεταλλική ακτίνα. Πολύ μικρότερη από αυτές θα είναι ασφαλώς η ιοντική ακτίνα, όταν πρόκειται για κατιόντα, λόγω απώλειας εξώτερων ηλεκτρονίων σθένους του ατόμου. Γενικά λοιπόν, για το ίδιο στοιχείο, θα ισχύει:

μεταλλική ακτίνα > ομοιοπολική ακτίνα > ιοντική ακτίνα κατιόντος

Στο παράδειγμα του χαλκού, έχουμε μεταλλική ακτίνα 128 pm > ομοιοπολική ακτίνα 117 pm > ιοντική ακτίνα ( $Cu^{2+}$ ) 73 pm.



Ποιες είναι οι γενικές τάσεις μεταβολής των ατομικών ακτίνων μέσα στον Π.Π.; Ποιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν ειδικά για τις μεταβολές των ατομικών ακτίνων των μεταβατικών στοιχείων;

Γενικά, μέσα σε μια περίοδο, η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ μέσα σε μια ομάδα, η ατομική ακτίνα τείνει να αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω. Η μεταβολή αυτή είναι ομαλή στα αντιπροσωπευτικά στοιχεία, όπως π.χ. στη 2η Περίοδο (τιμές σε pm): Li 152, Be 112, B 90, C 77, N 66, O 64, F 64, Ne 58. Επίσης, μέσα στην Ομάδα 1, η αύξηση των ατομικών ακτίνων από πάνω προς τα κάτω είναι εμφανέστατη: Li 152, Na 186, K 227, Rb 248, Cs 265.

Στα μεταβατικά στοιχεία, ενώ η γενική τάση διατηρείται, σημειώνονται και κάποιες «ανωμαλίες». Για παράδειγμα, οι ατομικές (μεταλλικές ακτίνες) των μεταβατικών στοιχείων της 4ης Περιόδου μεταβάλλονται ως εξής (τιμές σε pm):

Sc 162, Ti 147, V 134, Cr 130, Mn 135, Fe 126, Co 125, Ni 124, Cu 128, Zn 138

Μέσα στην Ομάδα 4 έχουμε τις ακόλουθες μεταβολές: Ti 147, Zr 159, Hf 156.

Για τις ατομικές ακτίνες των μεταβατικών στοιχείων παρατηρούμε τα ακόλουθα:

1. Προς το τέλος της μεταβατικής σειράς έχουμε μια αύξηση των τιμών.

2. Μέσα σε μια ομάδα βλέπουμε ότι τα δύο τελευταία στοιχεία έχουν σχεδόν τις ίδιες ακτίνες.

Πριν όμως εξηγήσουμε αυτές τις παρατηρήσεις, πρέπει να απαντήσουμε στο παρακάτω βασικό ερώτημα:

**Ποιοι παράγοντες καθορίζουν το μέγεθος των ατόμων;**

Από τον ορισμό που δώσαμε για την ατομική ακτίνα προκύπτει ότι οι ζητούμενοι παράγοντες είναι αυτοί που καθορίζουν το μέγεθος του εξωτερικού τροχιακού του ατόμου, ήτοι:

1. ο κύριος κβαντικός αριθμός ( $n$ ) και

2. το **δραστικό πυρηνικό φορτίο**  $Z_{eff}$ . Αυτό είναι 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. Το  $Z_{eff}$  δίνεται από τη σχέση

$$Z_{eff} = Z - \sigma \quad (1.1)$$

Η **σταθερά θωράκισης** ή **προάσπισης** ( $\sigma$ ) εξαρτάται από τον αριθμό των παρεμβαλλόμενων ηλεκτρονίων και από τον τύπο του υποφλοιού ( $s, p, d, f$ ) στον οποίο ευρίσκονται αυτά τα ηλεκτρόνια. Αξίζει να θυμόμαστε ότι το  $Z_{eff}$  μέσα σε μια περίοδο αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ μέσα σε μια ομάδα παραμένει σχεδόν σταθερό.

**Με βάση τα παραπάνω, πώς εξηγείται η γενική τάση μεταβολής των ατομικών ακτίνων μέσα στον Π.Π.;**

Μέσα σε μια περίοδο και από αριστερά προς τα δεξιά, ο κύριος κβαντικός αριθμός ( $n$ ) παραμένει σταθερός. Όμως, το  $Z_{eff}$  αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και η έλξη του πυρήνα πάνω στο εξώτατο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα στον Π.Π.

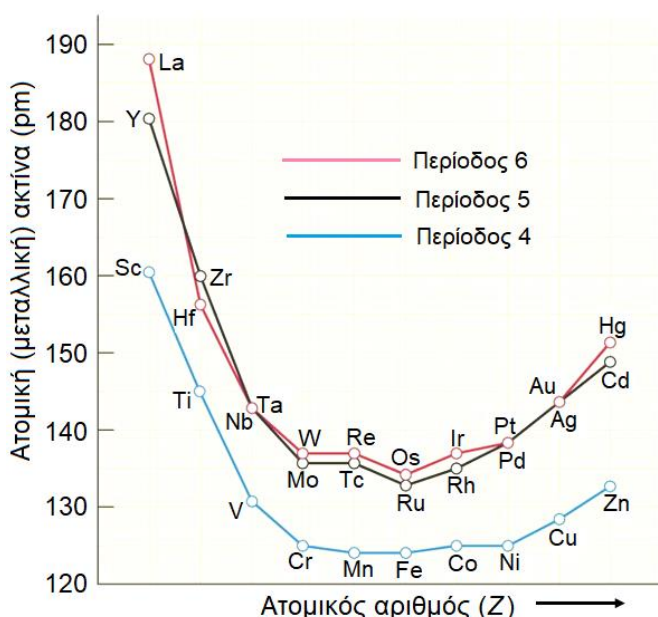
Μέσα σε μια ομάδα και από πάνω προς τα κάτω το  $Z_{eff}$  παραμένει σχεδόν σταθερό. Όμως, ο  $n$  αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και η απόσταση από το κέντρο του πυρήνα μέχρι την περιοχή του εξώτατου ηλεκτρονίου, δηλαδή η ατομική ακτίνα αυξάνεται.

**Γιατί προς το τέλος μιας σειράς μεταβατικών στοιχείων παρατηρούμε αύξηση των τιμών των ατομικών ακτίνων;**

Μέσα σε μια σειρά μεταβατικών στοιχείων, π.χ. στην πρώτη, οι ατομικές ακτίνες ελαττώνονται από το Sc μέχρι το Ni, κυρίως λόγω αύξησης του  $Z_{eff}$  προς την ίδια κατεύθυνση, αλλά και λόγω της μερικής θωράκισης αυτού από τα διάχυτα  $d$  ηλεκτρόνια. Προς το τέλος της σειράς (Cu, Zn), καθώς ολοκληρώνεται η συμπλήρωση του  $d$  υποφλοιού, η θωράκιση του  $Z_{ff}$  γίνεται αποτελεσματικότερη και οι απώσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ισχυρότερες, γεγονότα που συνεπάγονται αύξηση των ατομικών ακτίνων. Αν παραστήσουμε γραφικά τις μεταβολές των ατομικών ακτίνων των μεταβατικών στοιχείων συναρτήσει του ατομικού τους αριθμού, λαμβάνουμε την εικόνα του Σχήματος 1.4.

Στο Σχ. 1.5, παρατηρούμε ότι τα μεταβατικά στοιχεία των Περιόδων 5 και 6 της ίδιας ομάδας έχουν περίπου τις ίδιες ατομικές ακτίνες, π.χ. Zr (159 pm) και Hf (156 pm). Που οφείλεται αυτό; Οφείλεται στη λεγόμενη λανθανιδική συστολή. **Λανθανιδική συστολή** είναι 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,  $Z=72$ ).

Η λανθανιδική συστολή εξηγείται ως εξής: Τα λανθανίδια είναι 15 στοιχεία, με πρώτο το λανθάνιο (La) και τελευταίο το λουτήτιο (Lu). Ως γνωστόν, η ατομική ακτίνα καθορίζεται από την έλξη που ασκεί ο πυρήνας του ατόμου πάνω στα εξώτατα ηλεκτρόνια, που εδώ είναι τα  $6s$ . Επειδή κατά μήκος μιας σειράς στοιχείων το δραστικό πυρηνικό φορτίο  $Z_{eff}$  αυξάνεται, αυξάνεται και η έλξη που ασκεί ο πυρήνας πάνω στα εξώτατα ηλεκτρόνια, με συνέπεια την ελάττωση της ατομικής ακτίνας. Όμως, στα λανθανίδια, και από το δημήτριο προς το λουτήτιο, κάθε νέο ηλεκτρόνιο που προστίθεται, εισέρχεται στον υποφλοιό  $4f$ . Αυτός βρίσκεται πολύ πιο εσωτερικά από τον καθορίζοντα την ατομική ακτίνα υποφλοιό  $6s$ . Θα περιμέναμε λοιπόν τα προστιθέμενα ηλεκτρόνια να θωρακίζουν ισχυρά το αυξανόμενο από στοιχείο σε στοιχείο πυρηνικό φορτίο, ελαττώνοντας έτσι την επίδρασή του πάνω στα  $6s$  ηλεκτρόνια. Στην πράξη όμως συμβαίνει το αντίθετο: επειδή τα  $f$  τροχιακά είναι πολύ διάχυτα, η θωράκιση του πυρηνικού φορτίου που παρέχουν τα  $f$  ηλεκτρόνια δεν είναι αποτελεσματική. Έτσι, το αυξανόμενο  $Z_{eff}$  ασκεί την ελκτική του δράση, σχεδόν «ανενόχλητα» θα λέγαμε, πάνω στα  $6s$  ηλεκτρόνια που καθορίζουν το μέγεθος του ατόμου και το άτομο «συρρικνώνεται», δηλαδή η ακτίνα του ελαττώνεται περισσότερο από ό,τι θα περιμέναμε.



**Σχήμα 1.4**  
Μεταβολή της ατομικής (μεταλλικής) ακτίνας των μεταβατικών στοιχείων συναρτήσει του ατομικού τους αριθμού  $Z$ .

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των ακτίνων των Μ.Μ. των Περιόδων 5 και 6, οι αντίστοιχες καμπύλες σχεδόν ταυτίζονται.

Εδώ, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι αν τα 4f τροχιακά δεν ήταν διάχυτα και επειδή αυτά βρίσκονται πολύ κοντύτερα στον πυρήνα από τα 6s τροχιακά, πιθανώς να είχαμε στο τέλος και αύξηση της ατομικής ακτίνας, αντί για ελάττωση. Τώρα, επειδή η ελάττωση των ατομικών ακτίνων από το δημήτριο μέχρι το λουτήτιο είναι περίπου 10 pm, η τιμή αυτή, κατά σύμπτωση, ισοφαρίζει την αύξηση (10-12 pm) που θα περιμέναμε, πηγαίνοντας από την Περίοδο 5 (Zr) στην Περίοδο 6 (Hf). Γι' αυτό, όπως παρατηρούμε και από τις καμπύλες του Σχήματος 1.4 για τα μεταβατικά στοιχεία των Περιόδων 5 και 6, τα εν λόγω στοιχεία έχουν σχεδόν ίδιες ατομικές (αλλά και ιοντικές) ακτίνες ( $Zr^{4+}$  79 pm,  $Hf^{4+}$  78 pm).

**Ποια συνέπεια είχε η ομοιότητα των ατομικών και ιοντικών ακτίνων των στοιχείων ζιρκονίου και αφνίου στην ανακάλυψη του τελευταίου;**

Το ζιρκόνιο ανακαλύφθηκε το 1789 από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth στο Βερολίνο στο ορυκτό ζιρκονίτης (zircon,  $ZrSiO_4$ ) ως οξειδίο του ζιρκονίου(IV) (ζιρκονία,  $ZrO_2$ ). Το άφνιο ανακαλύφθηκε το 1923, δηλ. 134 (!) χρόνια αργότερα, από τον Ολλανδό φυσικό Dirk Coster και τον Ούγγρο χημικό Georg von Hevesy, με τη βοήθεια ακτίνων Χ, στο εργαστήριο του γνωστού για την ατομική του θεωρία Δανού φυσικού Niels Bohr στην Κοπεγχάγη.

Λόγω λανθανιδικής συστολής, άφνιο και ζιρκόνιο, όπως είδαμε, έχουν πρακτικά την ίδια ατομική και ιοντική ακτίνα, εξαιτίας της οποίας τα δύο στοιχεία δείχνουν μεγάλη ομοιότητα στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ίδιων, αλλά και των ενώσεών τους (π.χ.  $ZrO_2$  και  $HfO_2$ ). Έτσι, το άφνιο συνοδεύει όλα τα ορυκτά του ζιρκονίου, γεγονός που έκανε δύσκολη την ανακάλυψή του, αφού η ταυτοποίηση και ο κλασικός διαχωρισμός δύο στοιχείων απαιτεί κάποια διαφορετικότητα στις ιδιότητές τους (π.χ. διαλυτότητα ενώσεων), η οποία εδώ δεν υπήρχε.

### Παράδειγμα 1.3 Προσδιορισμός σχετικών ατομικών μεγεθών από περιοδικές τάσεις

Με βάση τις τάσεις που παρατηρούνται μέσα στον Π.Π. για το μέγεθος των ατόμων, κατατάξτε τα άτομα των στοιχείων V, Ni, K, Nb και Ta κατά σειρά αυξανόμενης ατομικής ακτίνας.

#### Απάντηση

Τα αλκαλιμέταλλα, ιδίως τα K, Rb, Cs, έχουν τις μεγαλύτερες ατομικές ακτίνες από όλα τα άτομα των φυσικών στοιχείων. Το V θα είναι μεγαλύτερο από το Ni (ίδια περίοδος, με το V να βρίσκεται αριστερότερα του Ni). Τα στοιχεία Nb και Ta βρίσκονται κάτω από το V (ίδια ομάδα) και χαμηλότερα (και πιο αριστερά) από το Ni. Άρα, θα είναι μεγαλύτερα και από τα δύο. Μεταξύ τους συγκρινόμενα, τα Nb και Ta θα έχουν παραπλήσιες ατομικές ακτίνες, λόγω λανθανιδικής συστολής. Συνεπώς, η τελική κατάταξη θα είναι:  $Ni < V < Nb \cong Ta < K$ .

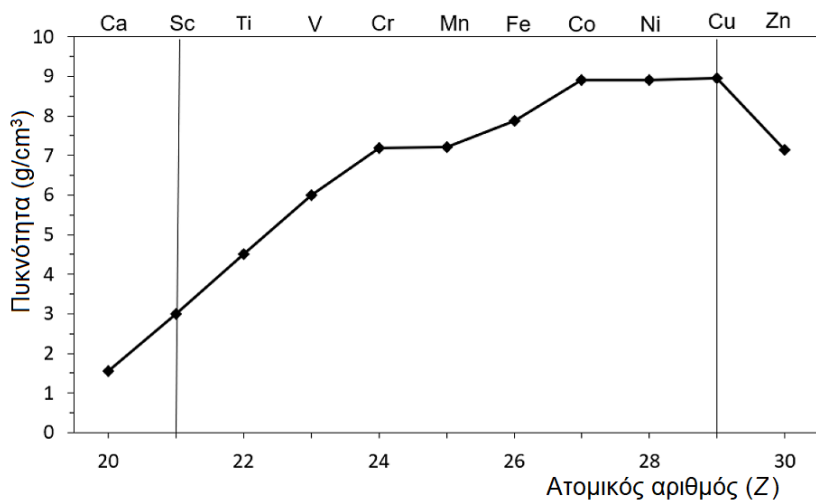
## 1.4 Πυκνότητες

Η **πυκνότητα** ( $d$ ) μιας ουσίας είναι ο λόγος της μάζας ( $m$ ) της ουσίας προς τον όγκο της ( $V$ ), δηλαδή είναι  $d = m : V$ . Αυτό σημαίνει ότι η  $d$  μεγαλώνει, όσο μεγαλώνει το  $m$  και όσο ελαττώνεται το  $V$ .

**Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την πυκνότητα ενός μετάλλου;**

Οι παράγοντες αυτοί είναι:

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



**Σχήμα 1.5**  
Μεταβολή της πυκνότητας των μεταβατικών μετάλλων της πρώτης σειράς συναρτήσει του ατομικού τους αριθμού  $Z$ . Η απότομη πτώση της καμπύλης που έχουμε στον Zn οφείλεται στη σχετικά μεγάλη ατομική του ακτίνα (Ενότητα 1.3).

**Πώς μεταβάλλονται οι πυκνότητες των Μ.Μ. μέσα σε μια περίοδο και πώς μέσα σε μια ομάδα;**

Οι πυκνότητες των Μ.Μ., γενικά, αυξάνονται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα σε μια περίοδο, αφού κατ' αυτήν την κατεύθυνση οι ατομικές μάζες αυξάνονται και οι ατομικές ακτίνες ελαττώνονται (Σχ.1.5). Μέσα σε μια ομάδα και από πάνω προς τα κάτω, οι πυκνότητες των Μ.Μ. επίσης αυξάνονται, επειδή η ατομική μάζα αυξάνεται περισσότερο από ό,τι η ατομική ακτίνα (ατομικός όγκος).

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι πυκνότητες (σε  $\text{g/cm}^3$ ) όλων των Μ.Μ. Παρατηρούμε ότι το όσμιο (Os) έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ( $22,5 \text{ g/cm}^3$ ) από όλα τα Μ.Μ. (και γενικά από όλα τα φυσικά στοιχεία), ενώ το σκάνδιο (Sc) τη μικρότερη.

**Επίσης, βλέπουμε ότι οι πυκνότητες των Μ.Μ. της 3<sup>ης</sup> σειράς είναι σχεδόν διπλάσιες από εκείνες των Μ.Μ. της 2<sup>ης</sup> σειράς. Πώς εξηγείται αυτό;**

Η πυκνότητα δίνεται από τον τύπο  $d = m/V$ . Τα Μ.Μ. της 3ης σειράς, λόγω λανθανιδικής συστολής, έχουν περίπου τις ίδιες ατομικές ακτίνες, και άρα το ίδιο  $V$ , με τα στοιχεία της 2ης σειράς. Ταυτόχρονα όμως, έχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα  $m$ . Συνεπώς, θα έχουν και μεγαλύτερη πυκνότητα  $d$ .

**Πίνακας 1.1 Οι πυκνότητες των μεταβατικών μετάλλων (σε  $\text{g/cm}^3$ )**

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

### Παράδειγμα 1.4 Υπολογισμός μάζας από πυκνότητα

Το σημερινό πρότυπο μάζας είναι το χιλιόγραμμο μάζας, κατασκευασμένο από κράμα λευκοχρύσου-ιριδίου, σε σχήμα κυλίνδρου. Υπολογίστε τον όγκο κυλίνδρου από καθαρό λευκόχρυσο, μάζας ίσης με αυτή του προτύπου χιλιογράμμου.

#### Απάντηση

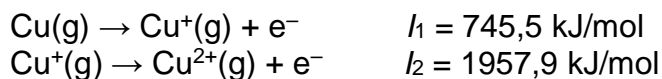
Ο ζητούμενος όγκος  $V$  προκύπτει από τη σχέση  $V = m:d$ . Η μάζα του κυλίνδρου είναι  $1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ . Ο λευκόχρυσος έχει πυκνότητα  $21,5 \text{ g/cm}^3$ . Άρα,  $V = 1000 \text{ g} : 21,5 \text{ g/cm}^3 = 46,5 \text{ cm}^3$ .

## 1.5 Ενέργειες ιοντισμού – Δυναμικά οξειδωσης

Τι ονομάζουμε ενέργεια ιοντισμού ενός ατόμου; Δώστε ένα παράδειγμα.

**Ενέργεια πρώτου ιοντισμού ( $I_1$ )** είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου με την υψηλότερη ενέργεια (δηλαδή του εξώτατου ηλεκτρονίου) από το ουδέτερο άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση. Ανάλογα ορίζονται οι ενέργειες δεύτερου ( $I_2$ ), τρίτου ( $I_3$ ) και τέταρτου ( $I_4$ ) ιοντισμού.

Παράδειγμα ενέργειας πρώτου και δεύτερου ιοντισμού του Cu:



Ποια είναι η γενική τάση μεταβολής της ενέργειας ιοντισμού μέσα στον Π.Π.;

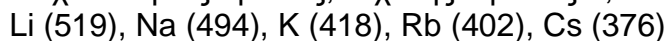
Γενικά, μέσα σε μια περίοδο και προχωρώντας από αριστερά προς τα δεξιά, η ενέργεια ιοντισμού τείνει να αυξάνεται, ενώ μέσα σε μια ομάδα και από επάνω προς τα κάτω, τείνει να μειώνεται.

Πώς εξηγείται αυτή η τάση μεταβολής της ενέργειας ιοντισμού;

Δύο είναι οι βασικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ενέργεια ιοντισμού: το δραστικό πυρηνικό φορτίο  $Z_{\text{eff}}$  και η ατομική ακτίνα  $r$ . Ένα ηλεκτρόνιο έλκεται τόσο πιο ισχυρά από τον πυρήνα, όσο μεγαλύτερο είναι το  $Z_{\text{eff}}$  και όσο μικρότερη είναι η ατομική ακτίνα  $r$ .

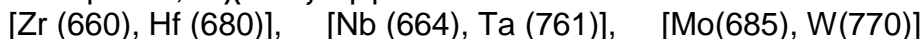
Γενικά ισχύει: μέσα σε μια περίοδο του Π.Π. και από αριστερά προς τα δεξιά, η ατομική ακτίνα  $r$  ελαττώνεται, ενώ το  $Z_{\text{eff}}$  αυξάνεται, οπότε η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται. Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω, η ατομική ακτίνα  $r$  αυξάνεται, ενώ το  $Z_{\text{eff}}$  παραμένει σχεδόν αμετάβλητο, οπότε η ενέργεια ιοντισμού ελαττώνεται.

Για τα στοιχεία κύριας ομάδας, π.χ. της Ομάδας 1, οι τιμές  $I_1$  (σε kJ/mol) είναι:



Παρατηρούμε μια ραγδαία ελάττωση της ενέργειας ιοντισμού, σύμφωνα με τη γενική τάση που αναφέραμε.

Όμως, δεν συμβαίνει ακριβώς το ίδιο μέσα σε μια ομάδα μεταβατικών στοιχείων. Εδώ, πηγαίνοντας από την 5η στην 6η Περίοδο, όχι μόνο δεν έχουμε ελάττωση, αλλά παρατηρούμε αύξηση (!) των τιμών  $I_1$ , π.χ. τα ζεύγη:



Ποια εξήγηση μπορούμε να δώσουμε γι' αυτή την εξαίρεση της γενικής τάσης;

Η εξήγηση πρέπει να αναζητηθεί στη λανθανιδική συστολή και στο σχήμα των  $f$  τροχιακών. Ένα ηλεκτρόνιο έλκεται τόσο πιο ισχυρά από τον πυρήνα, όσο μεγαλύτερο είναι το  $Z_{\text{eff}}$  και όσο

μικρότερη είναι η ατομική ακτίνα  $r$ . Γενικά, μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω η  $r$  αυξάνεται, ενώ το  $Z_{eff}$  παραμένει σχεδόν αμετάβλητο και άρα η  $I_1$  ελαττώνεται.

Για τα Zr και Hf, καθώς και τα άλλα ζεύγη μεταβατικών στοιχείων της 5ης και 6ης Περιόδου, οι τιμές των  $r$  είναι σχεδόν οι ίδιες, λόγω της λανθανιδικής συστολής. Άρα, οι αυξημένες τιμές  $I_1$  πρέπει να αποδοθούν στις αυξημένες τιμές  $Z_{eff}$  για τα στοιχεία της 6ης Περιόδου, σε σχέση με αυτά των Περιόδων 5 και 4, λόγω της παρουσίας των διάχυτων  $f$  τροχιακών που θωρακίζουν ανεπαρκώς το πυρηνικό φορτίο.

**Παρατήρηση:** 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.

Το Σχήμα 1.6 δείχνει τον τρόπο μεταβολής των ενεργειών ιοντισμού  $I_1$ ,  $I_2$  και  $I_3$  των μεταβατικών στοιχείων της πρώτης σειράς. Παρατηρούμε ότι: (α) η  $I_1$  δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά μήκος της σειράς, (β) η καμπύλη  $I_3$  βρίσκεται αρκετά υψηλότερα από τη  $I_2$ , σε σχέση με την απόσταση  $I_1 - I_2$  και (γ) η  $I_3$  για το στοιχείο με  $Z=20$  εκτοξεύεται πολύ υψηλά σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τιμές  $I_3$ .

**Ποια εξήγηση υπάρχει για τις τρεις αυτές παρατηρήσεις;**

(α) Η  $I_1$  αντιστοιχεί στην απόσπαση του ενός εκ των δύο ηλεκτρονίων  $4s$ , δηλαδή ηλεκτρονίου που βρίσκεται για όλα αυτά τα στοιχεία στον ίδιο τύπο τροχιακού. Το γεγονός αυτό «αδυνατίζει» κάπως την επίδραση των δύο βασικών παραγόντων ( $Z_{eff}$  και  $r$ ) από τους οποίους εξαρτάται η  $I_1$ .

(β) Η  $I_3$  αναφέρεται στην απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τον υποφλοιό  $3d$  το οποίο βρίσκεται πιο κοντά στον πυρήνα (αυξημένη έλξη και άρα μεγαλύτερο ποσόν ενέργειας για την απόσπαση  $d$  ηλεκτρονίου).

(γ) Το στοιχείο με  $Z = 20$  είναι το ασβέστιο (Ca) και η  $I_3$  αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου  $3p$  από τον κορμό του ατόμου, δηλαδή από μια δομή ευγενούς αερίου (Ar), που όμως είναι πολύ σταθερή και η διατάραξή της απαιτεί μεγάλο ποσόν ενέργειας.

### Παράδειγμα 1.5 Προσδιορισμός σχετικών ενεργειών ιοντισμού από περιοδικές τάσεις

Δίνονται τα εξής ζεύγη ατόμων: (α) Co / Rh, (β) Mn / Mo, (γ) Pd / Pt, (δ) Ti / Ni  
Βρείτε ποιο άτομο σε κάθε ζεύγος έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού.

#### Απάντηση

Γνωρίζουμε ότι η ενέργεια ιοντισμού μέσα σε μια περίοδο του Π.Π. και από αριστερά προς τα δεξιά αυξάνεται, ενώ μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω ελαττώνεται, με εξαίρεση τα μεταβατικά στοιχεία της 6ης Περιόδου, τα οποία, λόγω λανθανιδικής συστολής, έχουν μεγαλύτερες τιμές ενέργειας ιοντισμού από τα αντίστοιχα στοιχεία της 5ης Περιόδου.

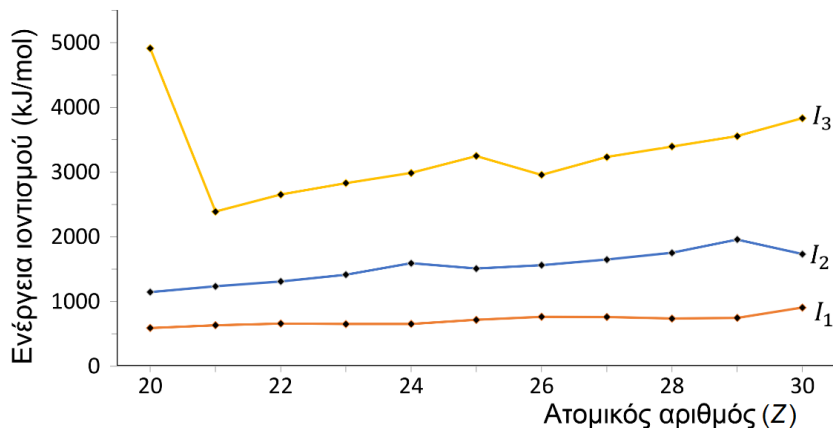
Έτσι, για τις ενέργειες ιοντισμού των δεδομένων στοιχείων, θα ισχύει:

(α) Co > Rh (ίδια ομάδα, με το Rh κάτω από το Co).

(β) Mn > Mo (το Mo βρίσκεται και χαμηλότερα και αριστερότερα από το Mn. Άρα, για δύο λόγους έχει χαμηλότερη ενέργεια ιοντισμού).

(γ) Pt > Pd (ίδια ομάδα, αλλά υπάρχει η λανθανιδική συστολή και η αυξημένη τιμή  $Z_{eff}$  για τον Pt).

(δ) Ni > Ti (ίδια περίοδος, με το Ni να βρίσκεται πολύ δεξιότερα του Ti).

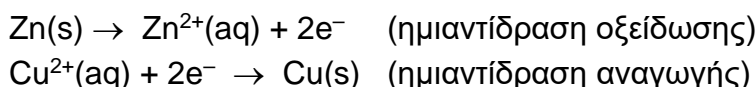


**Σχήμα 1.6**  
Μεταβολή των ενεργειών ιοντισμού  $I_1$ ,  $I_2$  και  $I_3$  των μεταβατικών στοιχείων της πρώτης σειράς συναρτήσει του ατομικού τους αριθμού  $Z$ . Οι τιμές  $I_3$  βρίσκονται αρκετά υψηλότερα από τις τιμές  $I_1$  και  $I_2$  διότι συνδέονται με την απόσπαση ενός  $3d$  ηλεκτρονίου που βρίσκεται πιο κοντά στον πυρήνα από τα  $4s$ .

## Δυναμικά οξείδωσης

Τι είναι το δυναμικό οξείδωσης;

Έστω η αντίδραση οξειδοαναγωγής  $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$   
Μια αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις:



Η πορεία μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής εξαρτάται: (α) από την ικανότητα της ημιαντίδρασης οξείδωσης να χάνει ηλεκτρόνια (αυτή εκφράζεται από το δυναμικό οξείδωσης) και (β) από την ικανότητα της ημιαντίδρασης αναγωγής να κερδίζει ηλεκτρόνια (αυτή εκφράζεται από το δυναμικό αναγωγής).

Μπορούμε να αντιστρέψουμε π.χ. την πρώτη ημιαντίδραση οξείδωσης και να τη διατυπώσουμε ως ημιαντίδραση αναγωγής:  $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$   
Τότε, το δυναμικό αναγωγής που τη συνοδεύει ισούται με το αρνητικό του δυναμικού της αντίθετης ημιαντίδρασης, δηλαδή ισχύει:

$$\text{δυναμικό αναγωγής μιας ημιαντίδρασης} = -\text{δυναμικό οξείδωσης της αντίθετης ημιαντίδρασης}$$

Σε πίνακες δίνονται συνήθως τα δυναμικά αναγωγής. Όμως, σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως η επίδραση οξέων πάνω στα μέταλλα, είναι πιο πρακτικό να χρησιμοποιούμε τα δυναμικά οξείδωσης. Έτσι, στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι τιμές των προτύπων δυναμικών οξείδωσης  $E^\circ$  της πρώτης σειράς μεταβατικών μετάλλων.

Με βάση τις τιμές του Πίνακα 1.2, ποια Μ.Μ. της 1ης σειράς μπορούν να οξειδωθούν από οξέα όπως το υδροχλωρικό οξύ, στο οποίο ο οξειδωτικός παράγοντας είναι το ιόν  $H^+$ ;

Το δυναμικό οξείδωσης του υδρογόνου εκφράζεται από την ημιαντίδραση  $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$  και εξ ορισμού είναι ίσο με 0 ( $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ ). Με εξαίρεση τον χαλκό που έχει αρνητική τιμή  $E^\circ$ , όλα τα άλλα Μ.Μ. του Πίνακα 2.1 έχουν θετικές τιμές. Αυτό σημαίνει ότι όλα, εκτός από τον

**Πίνακας 1.2 Πρότυπα δυναμικά οξειδωσης ( $E^\circ$ ) των μεταβατικών μετάλλων της 1ης σειράς**

Ημιαντίδραση οξειδωσης	$E^\circ(\text{Volt})$	Ημιαντίδραση οξειδωσης	$E^\circ(\text{Volt})$
$\text{Sc(s)} \rightarrow \text{Sc}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	2,08	$\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	0,44
$\text{Ti(s)} \rightarrow \text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	1,63	$\text{Co(s)} \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	0,28
$\text{V(s)} \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	1,13	$\text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	0,24
$\text{Cr(s)} \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	0,74	$\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	-0,34
$\text{Mn(s)} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	1,18	$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	0,76

χαλκό, είναι ισχυρότερα αναγωγικά από το  $\text{H}_2(\text{g})$ , ή αλλιώς ότι μπορούν να οξειδωθούν από ιόντα  $\text{H}^+$  οξέων, όπως το υδροχλωρικό οξύ:



**Ποια οξέα μπορούν να οξειδώσουν μέταλλα που έχουν αρνητικές τιμές δυναμικών οξειδωσης, όπως ο χαλκός;**

Για τέτοια μέταλλα (π.χ. Cu, Ag, Hg) χρειάζεται ένας ισχυρότερος οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το  $\text{HNO}_3$  (αραιό ή πυκνό). Το νιτρικό ανιόν ( $\text{NO}_3^-$ ), σε όξινο περιβάλλον αποτελεί έναν πολύ ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα και οξειδώνει εύκολα μέταλλα, όπως τον χαλκό, αναγόμενο προς μονοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ), αν το οξύ είναι αραιό, ή προς διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ), αν το οξύ είναι πυκνό.

**Πώς συγκρίνεται η τάση μεταβολής των τιμών  $E^\circ$  του Πίνακα 1.2 με τη γενική τάση μεταβολής των ενεργειών ιοντισμού των μεταβατικών μετάλλων μέσα σε μια περίοδο;**

Αν μείνουμε στην 1η σειρά των Μ.Μ. (ίδια περίοδος), οι ενέργειες ιοντισμού από το Sc προς τον Zn γενικά αυξάνονται, γεγονός που σημαίνει ότι, κατά την ίδια σειρά, η ευκολία οξειδωσης αυτών των μετάλλων ελαττώνεται. Το ίδιο ακριβώς μας δείχνουν και οι μειούμενες τιμές των δυναμικών οξειδωσης, με εξαίρεση το μαγγάνιο και τον ψευδάργυρο. Με άλλα λόγια, τα Μ.Μ. που βρίσκονται στην αρχή της σειράς οξειδώνονται ευκολότερα, είναι δηλαδή ισχυρότερα αναγωγικά μέσα.

### Παράδειγμα 1.6 Επίδραση οξέων πάνω σε μεταβατικά μέταλλα

Γράψτε ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις αντιδράσεις των μετάλλων σιδήρου και χαλκού με τα ισχυρά οξέα υδροχλωρικό και νιτρικό (αραιό και πυκνό).

#### Απάντηση

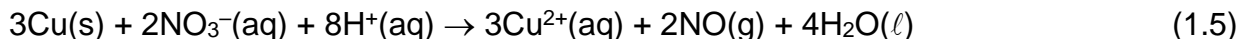
Στο  $\text{HCl}$ , οξειδωτικός παράγοντας είναι το ιόν  $\text{H}^+$ , το οποίο οξειδώνει όλα τα Μ.Μ. της 1ης σειράς, πλην του χαλκού. Στο  $\text{HNO}_3$  υπερισχύει ο οξειδωτικός παράγοντας  $\text{NO}_3^-$ , ο οποίος ανάγεται προς  $\text{NO}_2(\text{g})$ , αν το οξύ είναι πυκνό, ή προς  $\text{NO}(\text{g})$ , αν το οξύ είναι αραιό. Σύμφωνα με αυτά, θα έχουμε:

Αντιδράσεις με  $\text{HCl}$

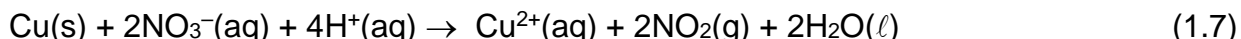
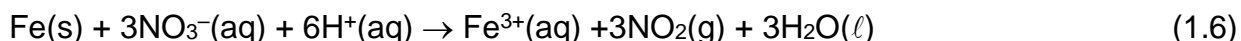




### Αντιδράσεις με αραιό HNO<sub>3</sub>



### Αντιδράσεις με πυκνό HNO<sub>3</sub>



## 1.6 Σημεία τήξεως

**Σημείο τήξεως (σ.τ.)** είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα κρυσταλλικό στερεό τήκεται, δηλαδή μετατρέπεται σε υγρό. Από πού εξαρτώνται, γενικώς, τα σ.τ. των στερεών;

Τα σ.τ. εξαρτώνται από τις δυνάμεις που συγκρατούν τους δομικούς λίθους (άτομα, ιόντα, μόρια) στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού.

**Πώς εξειδικεύεται αυτό στην περίπτωση των μεταβατικών μετάλλων;**

Στην περίπτωση των μετάλλων, τα σ.τ. εξαρτώνται από την ισχύ του μεταλλικού δεσμού. Γενικά, τα μεταβατικά μέταλλα έχουν σημαντικά υψηλότερα σ.τ. από τα μέταλλα των κυρίων ομάδων, με εξαίρεση τα στοιχεία της Ομάδας 12 (Zn, Cd, Hg). Ειδικά ο υδράργυρος έχει το χαμηλότερο σ.τ. (-39°C) από όλα τα μέταλλα.

Στα μεταβατικά μέταλλα έχει παρατηρηθεί ότι η ισχύς του μεταλλικού δεσμού, και άρα το σ.τ., εξαρτάται χονδρικά από τον αριθμό των ασύζευκτων *d* ηλεκτρονίων των μεταλλικών ατόμων. Για παράδειγμα, το Sc, με ηλεκτρονική δομή [Ar]3*d*<sup>1</sup>4*s*<sup>2</sup>, έχει 1 ασύζευκτο *d* ηλεκτρόνιο και σ.τ. 1541°C, ενώ το Ti, με ηλεκτρονική δομή [Ar]3*d*<sup>2</sup>4*s*<sup>2</sup>, έχει 2 ασύζευκτα *d* ηλεκτρόνια και σ.τ. 1660°C.

Το Σχήμα 1.7 είναι η γραφική παράσταση των σ.τ. των μεταβατικών στοιχείων έναντι του ατομικού τους αριθμού *Z*. Εδώ τίθενται τα εξής ερωτήματα:

(α) Είναι η μεταβολή του σ.τ. των μεταβατικών στοιχείων ανάλογη του ατομικού αριθμού *Z*;

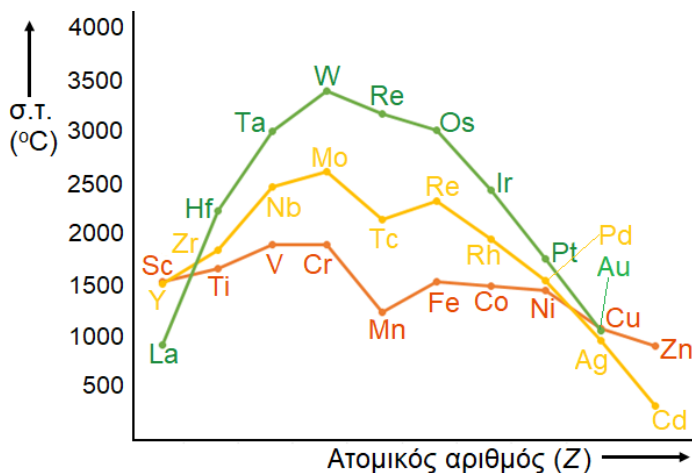
(β) Πού παρατηρούνται εξαιρέσεις στην εξάρτηση του σ.τ. από τον αριθμό των ασύζευκτων *d* ηλεκτρονίων; Υπάρχει εξήγηση γι' αυτές;

(γ) Πώς εξηγείται η χρήση του βολφραμίου στους λαμπτήρες πυρακτώσεως;

(α) Μέσα σε μια περίοδο, αρχικά το σ.τ. αυξάνεται με τον *Z*, όμως στη συνέχεια ελαττώνεται. Δηλαδή, η μεταβολή του σ.τ. δεν είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού *Z* των στοιχείων.

(β) 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. Γενικά, η παρουσία ασύζευκτων *d* ηλεκτρονίων οδηγεί σε ισχυρότερους δεσμούς μεταξύ των μεταλλικών ατόμων και άρα σε υψηλότερα σ.τ. Όμως, η αύξηση αυτή δεν είναι ανάλογη του αριθμού των ασύζευκτων *d* ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, το Mn με 5 ασύζευκτα *d* ηλεκτρόνια έχει σ.τ. χαμηλότερο από αυτό του Ni με 2 ασύζευκτα *d* ηλεκτρόνια.

(γ) Επειδή το νήμα στους λαμπτήρες πυρακτώσεως θερμαίνεται πολύ κατά τη διέλευση του ρεύματος, θα πρέπει να μην τήκεται εύκολα. Την απαίτηση αυτή ικανοποιεί το βολφράμιο (W) που έχει το υψηλότερο σ.τ. (3410°C) από όλα τα μέταλλα.



**Σχήμα 1.7**  
**Μεταβολή των σημείων τήξεως (σ.τ.) των μεταβατικών μετάλλων συναρτήσει του ατομικού τους αριθμού Z.** Ο κανόνας ότι το σ.τ. εξαρτάται από τον αριθμό των ασύζευκτων *d* ηλεκτρονίων των μεταλλικών ατόμων εμφανίζει μια σημαντική εξαίρεση για τα μέταλλα Mn και Tc. Το βολφράμιο (W) είναι το στοιχείο με το υψηλότερο σ.τ. (3410°C) από όλα τα φυσικά στοιχεία.

### Παράδειγμα 1.7 Σύγκριση σημείων τήξεως μεταβατικών στοιχείων

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

#### Απάντηση

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. Γενικά, η παρουσία ασύζευκτων *d* ηλεκτρονίων οδηγεί σε ισχυρότερους δεσμούς μεταξύ των μεταλλικών ατόμων και άρα σε υψηλότερα σ.τ. Το Mo, με ηλεκτρονική δομή  $[Kr]4d^55s^1$ , έχει 6 ασύζευκτα ηλεκτρόνια εκ των οποίων τα 5 είναι στον *d* υποφλοιό. Διαθέτει δηλαδή τα περισσότερα ασύζευκτα *d* ηλεκτρόνια από όλα τα στοιχεία της 5ης Περιόδου.

## 1.7 Οξειδωτικές καταστάσεις

Τι ονομάζουμε αριθμό ή κατάσταση ή βαθμίδα οξείδωσης ενός στοιχείου μέσα σε μια ένωση και πώς υπολογίζεται;

Ο **αριθμός οξείδωσης (α.ο.)** ενός ατόμου μέσα σε μια ένωση είναι το φορτίο που θα είχε το άτομο, αν τα ηλεκτρόνια από κάθε δεσμό στον οποίον συμμετέχει το άτομο αυτό, θεωρούντο ότι ανήκουν εξ ολοκλήρου στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του δεσμού. Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι ο αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου που εμφανίζεται ως μονατομικό ιόν συμπίπτει με το φορτίο του. Για παράδειγμα, στην ιοντική ένωση ZnO που αποτελείται από τα ιόντα  $Zn^{2+}$  και  $O^{2-}$ , ο αριθμός οξείδωσης του Zn είναι +2 και του O είναι -2.

Είναι φανερό ότι για να υπολογίσουμε τον α.ο. ενός ατόμου μέσα σε μια ένωση θα πρέπει να γνωρίζουμε πολύ καλά τις σχετικές ηλεκτραρνητικότητες των στοιχείων. Για παράδειγμα, αν εφαρμόσουμε τον ορισμό του α.ο. για τα άτομα H και O στο μόριο του νερού, H–O–H, εύκολα βρίσκουμε ότι ο α.ο. του O είναι -2, αφού αυτό ως ηλεκτραρνητικότερο του H, θεωρείται ότι έχει πάρει στην «διοκτησία» του και τα δύο ηλεκτρόνια που είχαν συνεισφέρει τα δύο άτομα H στη δημιουργία των δύο δεσμών. Το φαινομενικό πλεόνασμα των 2 ηλεκτρονίων (δύο αρνητικών φορτίων) δίνει στο άτομο O τον α.ο. -2 και αντίστοιχα, τον α.ο. +1 για κάθε άτομο H που «έχασε» το ηλεκτρόνιο του. Αντίθετα, στην ένωση OF<sub>2</sub>, το F, ως ηλεκτραρνητικότερο του O, θα έχει α.ο. -1 και το O +2.

### Παράδειγμα 1.8 Εύρεση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου μέσα σε μια ένωση

Ποιος είναι ο α.ο. του Mn στο υπερμαγγανικό κάλιο,  $\text{KMnO}_4$ ;

#### Απάντηση

Η ένωση είναι ιοντική (άλας), αποτελούμενη από το ιόν του καλίου,  $\text{K}^+$  και το υπερμαγγανικό ιόν  $\text{MnO}_4^-$ . Το O είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το Mn και άρα θα έχει α.ο.  $-2$ . Αν θεωρήσουμε ότι το Mn έχει α.ο. =  $x$ , τότε, επειδή το αλγεβρικό άθροισμα των α.ο. θα πρέπει να είναι ίσο με το φορτίο του ιόντος  $\text{MnO}_4^-$ , θα ισχύει:  $x + 4(-2) = -1$ . Άρα,  $x = +7$ .

#### Ποιους αριθμούς οξείδωσης εμφανίζουν τα μεταβατικά μέταλλα;

Για τα Μ.Μ., η εμφάνιση πολλών οξειδωτικών βαθμίδων αποτελεί κανόνα (Πίν. 1.3). Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δύσκολο να προβλεφθούν οι συνηθισμένες οξειδωτικές βαθμίδες από την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων, εντούτοις υπάρχουν κάποιες κανονικότητες. Για τις ομάδες των στοιχείων Sc, Ti, V, Cr και Mn (Ομάδες 3 – 7), ο ανώτατος α.ο. αντιστοιχεί στην «απώλεια» όλων των ηλεκτρονίων  $(n-1)d$  και  $ns$ , συμπίπτοντας έτσι με τον αριθμό της ομάδας. Για παράδειγμα, για τα στοιχεία της ομάδας του Sc ο ανώτατος αριθμός οξείδωσης είναι ο  $+3$ , ενώ για τα στοιχεία της ομάδας του Mn ο  $+7$ . Για το Sc, ο ανώτατος α.ο. είναι ταυτόχρονα και μοναδικός, αφού το ιόν  $\text{Sc}^{3+}$  με τη δομή  $[\text{Ar}]$  είναι ιδιαίτερα σταθερό.

Τα στοιχεία Fe, Co, Ni (Ομάδες 8, 9, 10), των οποίων ο υποφλοιός  $d$  περιέχει περισσότερα από 5 ηλεκτρόνια, δεν εμφανίζουν τον μέγιστο αριθμό οξείδωσης που αντιστοιχεί στον αριθμό της ομάδας τους. Σε αυτά τα μέταλλα, αριθμοί οξείδωσης μεγαλύτεροι του  $+2$  και του  $+3$  είναι σπάνιοι. Για παράδειγμα, ο σίδηρος εμφανίζεται με μέγιστο α.ο. τον  $+6$  στο ιόν  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Αν και η ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα  $+8$  για τον Fe είναι άγνωστη, για τα υπόλοιπα στοιχεία της στήλης, Ru και Os, έχει ιδιαίτερη σημασία. Για τον Zn, ο  $+2$  είναι ο μοναδικός α.ο., λόγω σταθερότητας της ηλεκτρονικής δομής του  $\text{Zn}^{2+}$  που είναι  $[\text{Ar}]3d^{10}$ .

Μια άλλη γενικότητα που παρατηρείται στους α.ο. των Μ.Μ. και είναι αντίθετη με εκείνη που βλέπουμε στα στοιχεία των κυρίων ομάδων, είναι ότι οι υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες αποκτούν μεγαλύτερη σημασία, καθώς ο ατομικός αριθμός των στοιχείων μιας ομάδας μεγαλώνει. Π.χ. για το Cr, οι οξειδωτικές βαθμίδες  $+2$ ,  $+3$  και  $+6$  έχουν την ίδια σημασία, όμως για τα βαρύτερα μέλη Mo και W, η οξειδωτική βαθμίδα  $+6$  παίζει πρωτεύοντα ρόλο.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							+1	+1	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

Πίνακας 1.3 Οι αριθμοί οξείδωσης των μεταβατικών μετάλλων της 1ης σειράς (σε κύκλο, οι συνηθισμένοι αριθμοί οξείδωσης)

## Παρατηρήσεις

1. Όσο και αν φαίνεται περίεργο, υπάρχουν ενώσεις των Μ.Μ., στις οποίες αυτά εμφανίζουν αρνητικούς αριθμούς οξειδωσης. Για παράδειγμα, στα μεταλλοκαρβονυλικά ανιόντα  $[V(CO)_6]^-$ ,  $[Cr(CO)_5]^{2-}$ ,  $[Mn(CO)_4]^{3-}$  και  $[Fe(CO)_4]^{2-}$  οι αριθμοί οξειδωσης των V, Cr, Mn και Fe είναι -1, -2, -3 και -2, αντίστοιχα.
2. Το σθένος ως έννοια μπορεί να καταργήθηκε, όμως άφησε πίσω τη ρίζα του. Έτσι, 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)».
3. Η ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα απαντάται γενικά σε ενώσεις των Μ.Μ. με πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα, όπως το F και το O (π.χ.  $PtF_6$ ,  $RuO_4$ ,  $OsO_4$ ).

## Παράδειγμα 1.9 Αποκλεισμός δυνατότητας ύπαρξης μιας ένωσης βάσει του α.ο.

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)  $(NH_4)_2VO_4$

### Απάντηση

Υπολογίζουμε τον αριθμό οξειδωσης (x) του V σε κάθε ένωση, όπως στο Παράδειγμα 1.8. Οι ενώσεις (α), (γ) και (δ) είναι ιοντικές με κατιόντα τα  $K^+$ ,  $Na^+$  και  $NH_4^+$ , αντίστοιχα. Ο α.ο. του O είναι -2 και του F -1 (πολύ ηλεκτραρνητικά στοιχεία). Άρα, θα έχουμε τις εξισώσεις:

$$(α) +4 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +4$$

$$(β) x + (-2) + 2(-1) = 0 \Rightarrow x = +4$$

$$(γ) +3 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +5$$

$$(δ) +2 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +6$$

Το V, με ηλεκτρονική δομή  $[Ar]3d^34s^2$ , ανήκει στην Ομάδα 5 και ο ανώτατος α.ο. που μπορεί να επιτύχει, αντιστοιχεί στην «απώλεια» και των 5 ηλεκτρονίων σθένους που διαθέτει, δηλαδή είναι ο +5. Άρα, η ένωση  $(NH_4)_2VO_4$ , όπου το V εμφανίζει α.ο. +6, πιθανότατα δεν υπάρχει.

## 1.8 Καταλυτικές ιδιότητες

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, αρκετά Μ.Μ. και ενώσεις αυτών βρίσκουν εφαρμογή, κυρίως ως ετερογενείς καταλύτες, στη βιομηχανική σύνθεση σημαντικών χημικών ουσιών και διαφόρων άλλων χημικών διεργασιών. Πού αποδίδεται η δράση των Μ.Μ. ως καταλυτών;

Τα Μ.Μ., λόγω των κενών d τροχιακών που διαθέτουν, μπορούν να δέχονται ηλεκτρόνια από διάφορα αντιδρώντα και να σχηματίζουν ενδιάμεσες ενώσεις. Αυτές με τη σειρά τους διασπώνται, παρέχοντας προϊόντα. Τα χρησιμοποιούμενα Μ.Μ. πρέπει να βρίσκονται σε λεπτό διαμερισμό για να παρέχουν μεγάλες επιφάνειες, απαραίτητες για τις ετερογενείς αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν.

Ποια Μ.Μ. θα μπορούσαν να αναφερθούν ως παραδείγματα καταλυτών, απαραίτητων στη σύνθεση σπουδαίων βιομηχανικών προϊόντων;

Ο Πίνακας 1.4 συνοψίζει ορισμένα από τα πιο γνωστά παραδείγματα ετερογενούς κατάλυσης με μεταβατικά μέταλλα.

Όλα τα σύγχρονα αυτοκίνητα χρησιμοποιούν υποχρεωτικά καταλύτες (ορθότερα, καταλυτικούς μετατροπείς). Τι είναι ο καταλυτικός μετατροπέας; Ποια είναι η δράση του και γιατί, κάποια στιγμή, πρέπει να αντικαθίσταται;

**Πίνακας 1.4 Μερικά Μ.Μ. και ενώσεις αυτών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως καταλύτες**

M.M.	Καταλύτης	Χρήση
Ti	TiCl <sub>3</sub> /Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<u>Πολυμερισμός αιθυλενίου προς πολυαιθυλένιο</u>
V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>Παρασκευή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (μέθοδος επαφής)</u> $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$
Fe	Fe / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>Παρασκευή αμμωνίας (μέθοδος Haber)</u> $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
Ni	Ni	<u>Υδρογόνωση ελαίων (π.χ. παρασκευή μαργαρίνης)</u> <u>Σύνθεση μεθανίου (μεθανιοποίηση)</u> $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Cu	Cu / CuO	<u>Αφυδάτωση αλκοολών (παρασκευή ακεταλδεΐδης)</u>
Zn/Cr	ZnO / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>Παρασκευή μεθανόλης από υδράεριο (μίγμα CO και H<sub>2</sub>)</u> $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
Pt	Pt	<u>Παρασκευή HNO<sub>3</sub> (Μέθοδος Ostwald)</u> $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\ell)$ $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$ <u>Υδρογόνωση ακόρεστων υδρογονανθράκων</u> $\text{RCH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_3(\text{g})$

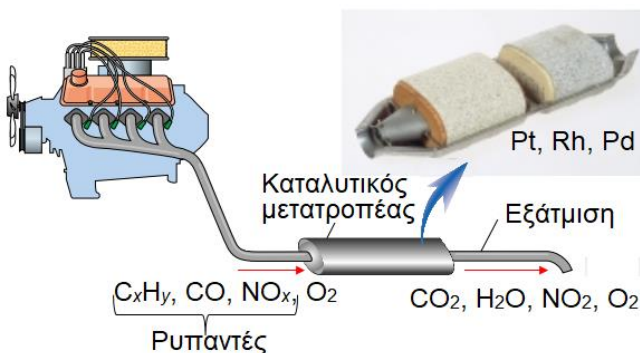
**Καταλύτης** είναι μια ουσία η οποία αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, χωρίς η ίδια να καταναλώνεται. **Καταλυτικός μετατροπέας** είναι μια κατασκευή η οποία παρεμβάλλεται στον σωλήνα της εξάτμισης ενός αυτοκινήτου και έχει ως σκοπό να μετατρέπει τοξικά αέρια και ρύπους που υπάρχουν στα καυσαέρια σε αβλαβή αέρια μέσω καταλυτικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Σε έναν καταλυτικό μετατροπέα υπάρχουν δύο τύποι καταλυτών, ένας αναγωγικός και ένας οξειδωτικός. Ο αναγωγικός αποτελείται από λευκόχρυσο (Pt) και ρόδιο (Rh) και ο οξειδωτικός από λευκόχρυσο (Pt) και παλλάδιο (Pd). Ο αναγωγικός καταλύτης μετατρέπει τα οξείδια του αζώτου σε άζωτο και οξυγόνο, ενώ ο οξειδωτικός μετατρέπει το μονοξείδιο του άνθρακα (ιδιαίτερα τοξικό) σε διοξείδιο του άνθρακα και τους άκαυστους υδρογονάνθρακες, αρωματικούς και μη (π.χ. βενζόλιο, οκτάνιο), σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμό (Σχ. 1.8). Τα οξείδια του αζώτου και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες είναι κύρια συστατικά του φωτοχημικού νέφους. Σε κάποιες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται ως καταλύτες άλλα μέταλλα, όπως Mn, Fe, ή Ce, καθώς και οξείδια, όπως V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή NiO.

Όταν ένα αυτοκίνητο διανύσει ορισμένες χιλιάδες χιλιόμετρα που δίνει ο κατασκευαστής, η αποτελεσματικότητά του καταλύτη μειώνεται, λόγω δέσμευσης των δραστικών κέντρων της επιφάνειάς του από διάφορες ουσίες («δηλητήρια») και γι' αυτό χρειάζεται αντικατάσταση. Ένα «ισχυρό δηλητήριο» καταλυτών αυτοκινήτων είναι ο μόλυβδος και γι' αυτό τα καταλυτικά αυτοκίνητα πρέπει να χρησιμοποιούν αμόλυβδη βενζίνη.

### **Παράδειγμα 1.10 Αντιδράσεις μέσα στον καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινήτου**

Γράψτε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στον καταλυτικό μετατροπέα ενός αυτοκινήτου.

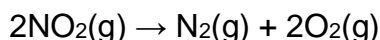
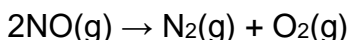


**Σχήμα 1.8**

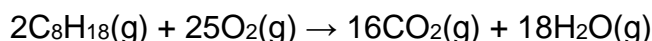
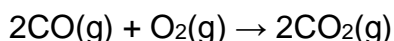
**Καταλυτικός μετατροπέας αυτοκινήτου.** Τα καυσαέρια περνούν μέσα από τον μετατροπέα, όπου οι τοξικοί ρύποι ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  και  $\text{C}_x\text{H}_y$ ) μετατρέπονται σε αβλαβή αέρια, μέσω καταλυτικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Σε τομή του μετατροπέα, βλέπουμε τους καταλύτες επιστρωμένους πάνω σε κεραμικό υλικό με μορφή σπόγγου.

## Απάντηση

Οι ενώσεις που εξέρχονται από την πολλαπλή εξαγωγή ενός κινητήρα και εισέρχονται στον καταλυτικό μετατροπέα είναι οι εξής:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , άκαυστοι υδρογονάνθρακες ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{O}_2$ . Όταν αυτό το μίγμα διέρχεται από τον αναγωγικό καταλύτη, τα οξείδια του αζώτου ανάγονται προς  $\text{N}_2$  και  $\text{O}_2$ :



Στη συνέχεια, το μίγμα διέρχεται από τον οξειδωτικό καταλύτη, οπότε το  $\text{CO}$  και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (π.χ. οκτάνιο,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), οξειδώνονται προς  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ :



Σε όλες τις περιπτώσεις πρόκειται για ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις.

**Ο ρόλος των μεταβατικών μετάλλων σε ζωντανά συστήματα είναι επίσης πολύ σημαντικός. Πώς αποδεικνύεται αυτό;**

Τα **ένζυμα** (ή **βιοκαταλύτες**) είναι μεγάλες πρωτεΐνες, οι οποίες καταλύουν σπουδαίες βιολογικές αντιδράσεις σε ζώντες οργανισμούς. Η κατάλυση μιας τέτοιας αντίδρασης γίνεται σε μια κατάλληλα διαμορφωμένη περιοχή του ενζύμου που ονομάζεται **ενεργό κέντρο**. Αρκετά σημαντικά ένζυμα έχουν στο ενεργό τους κέντρο κάποιο μεταβατικό μέταλλο (**μεταλλοένζυμα**), όπως  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  (**κυτοχρώματα**),  $\text{Mo}$  (αλδεϋδική οξειδάση),  $\text{Mn}$  (ισοκιτρική αφυδρογονάση),  $\text{Zn}$  (καρβοανυδράση) κ.λπ. Τα μέταλλα αυτά, μαζί με το χρώμιο και άλλα μη μεταβατικά στοιχεία (π.χ.  $\text{F}$ ,  $\text{Se}$ ) ανήκουν στα λεγόμενα **ιχνοστοιχεία**, στοιχεία, των οποίων η παρουσία σε πολύ μικρές ποσότητες είναι απαραίτητη στους οργανισμούς.

## 1.9 Χρώμα ιοντικών ενώσεων μεταβατικών μετάλλων

Ένα από τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των μεταβατικών μετάλλων που αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου είναι ότι τα ιόντα τους σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις (Σχ. 1.9). Η εμφάνιση χρώματος εν προκειμένω συνδέεται με την ηλεκτρονική δομή των ιόντων των Μ.Μ., η οποία για την 1η σειρά έχει τον γενικό τύπο  $[\text{Ar}]3d^n$  (με  $n = 1-9$ ). Δηλαδή, αυτά τα ιόντα έχουν ένα ή περισσότερα ασυμπλήρωτα  $d$  ατομικά τροχιακά (π.χ.  $\text{Mn}^{2+}$  με δομή  $[\text{Ar}]3d^5$ ). Όπως θα δούμε στην Ενότητα 4.2 (θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, φάσματα απορρόφησης), το χρώμα οφείλεται σε άλματα (ή μεταπτώσεις) ηλεκτρονίων μεταξύ γειτονικών ενεργειακών επιπέδων  $d$  τροχιακών. Εκεί θα εξηγήσουμε τη σχέση: ενεργειακά επίπεδα – ηλεκτρονικά άλματα – χρώμα ενώσεων Μ.Μ. Στην παρούσα ενότητα θα απαντήσουμε σε ορισμένα γενικά ερωτήματα, όπως τα παρακάτω.



**Σχήμα 1.9**

**Χρώματα υδατικών διαλυμάτων μερικών κατιόντων μεταβατικών μετάλλων της 1ης σειράς.** Το διάλυμα με τα ιόντα  $Ni^{2+}$  δείχνει πράσινο, διότι από το λευκό φως έχει απορροφήσει το ερυθρό που είναι το συμπληρωματικό του.

**Πότε μια ουσία εμφανίζεται έγχρωμη;**

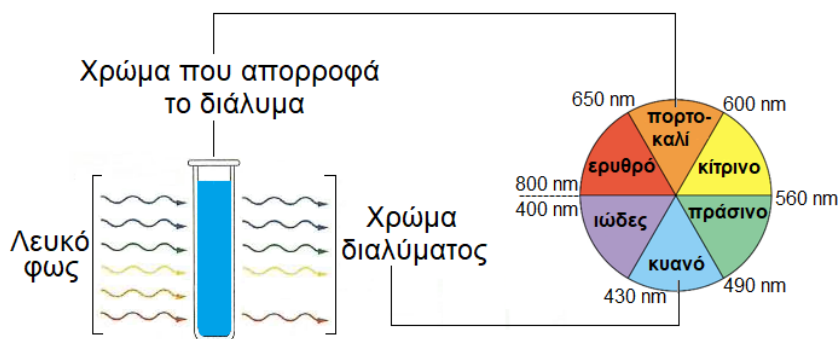
Γνωρίζουμε ότι η περιοχή συχνοτήτων ή μηκών κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζεται **ηλεκτρομαγνητικό φάσμα**. Από αυτό, ένα πολύ μικρό τμήμα, που εκτείνεται από το ιώδες άκρο (~400 nm) μέχρι το ερυθρό άκρο (~800 nm), αποτελεί το **ορατό φάσμα**. Το **λευκό φως** ορίζεται ως το πλήρες μίγμα όλων των μηκών κύματος του ορατού φάσματος.

Τα χρώματα του ορατού φάσματος, κατά σειρά αύξησης του μήκους κύματος, είναι: ιώδες, κυανό, πράσινο, κίτρινο, πορτοκαλί, ερυθρό. Τα χρώματα αυτά δεν αναλύονται σε άλλα απλούστερα και, αν τα ανασυνθέσουμε, θα αναπαράξουμε το λευκό φως. **Συμπληρωματικά χρώματα** λέγονται τα χρώματα τα οποία, όταν συνδυαστούν, παράγουν λευκό φως.

Γενικά, όταν μια δέσμη λευκού φωτός πέσει πάνω σε μια ουσία, τότε ένα μέρος αυτής απορροφάται από την ουσία, ένα άλλο μέρος περνά μέσα από αυτήν (εάν είναι διαφανής) και ένα τρίτο μέρος μπορεί να ανακλαστεί. Αν απορροφηθεί όλη η προσπίπτουσα ακτινοβολία, τότε η ουσία εμφανίζεται μαύρη, ενώ, αν ανακλαστεί πλήρως, η ουσία εμφανίζεται λευκή. Όμως, πολλές ουσίες απορροφούν μόνο ένα μέρος του λευκού φωτός, οπότε το υπόλοιπο μέρος αυτού, δηλαδή το συμπληρωματικό του, που διαπερνά την ουσία ή ανακλάται από αυτήν, προσδίδει στην ουσία το χρώμα. Για παράδειγμα, το τελευταίο ποτήρι του Σχήματος 1.9 εμφανίζεται κυανό, επειδή το διάλυμα των ιόντων  $Cu^{2+}$  απορροφά από το λευκό φως, το πορτοκαλί χρώμα που είναι το συμπληρωματικό του κυανού (Σχ. 1.10). Αξίζει να σημειωθεί ότι μέσα από διαλύματα γίνεται μόνο απορρόφηση και διέλευση φωτός, όχι ανάκλαση.

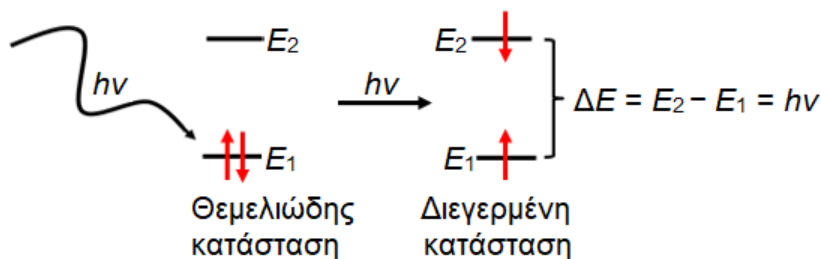
**Στο παράδειγμα που μόλις αναφέραμε, η φωτεινή ενέργεια απορροφάται από τα ιόντα  $Cu^{2+}$  του διαλύματος. Πού δαπανάται όμως αυτή η ενέργεια;**

Η ενέργεια του απορροφούμενου φωτός προσλαμβάνεται από ηλεκτρόνια των ιόντων  $Cu^{2+}$ , τα οποία μεταβαίνουν από τη θεμελιώδη σε μια διεγερμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (Σχ. 1.11). Η κατάσταση αυτή είναι ασταθής και γι' αυτό το διεγερμένο ηλεκτρόνιο επιστρέφει στη θεμελιώδη του κατάσταση εκπέμποντας την ενέργεια που είχε προσλάβει, π.χ. υπό μορφή θερμότητας. Τα ηλεκτρόνια που εμπλέκονται στις περιπτώσεις της εμφάνισης χρώματος στις ενώσεις των Μ.Μ. είναι τα εξώτερα d ηλεκτρόνια που διαθέτουν τα μεταλλοϊόντα αυτών των ενώσεων. Οι λεπτομέρειες αυτής της διαδικασίας δίνονται στην Ενότητα 4.2.



**Σχήμα 1.10**

**Σχηματική παράσταση για την εξήγηση της απορρόφησης μέρους του λευκού φωτός από τα ιόντα  $Cu^{2+}$  του διαλύματος.** Ο έγχρωμος δίσκος δείχνει τα συμπληρωματικά χρώματα (το ένα ακριβώς απέναντι από το άλλο), καθώς και τα κατά προσέγγιση μήκη κύματος κάθε έγχρωμης περιοχής.



**Σχήμα 1.11**

**Απορρόφηση φωτεινής ενέργειας  $h\nu$  από ένα  $3d$  ηλεκτρόνιο των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  του διαλύματος.** Η ενέργεια  $h\nu$  που προσλαμβάνεται από το προσπίπτον φως προκαλεί διέγερση ενός ηλεκτρονίου το οποίο από τη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση  $E_1$  ανέρχεται στην υψηλότερης ενέργειας κατάσταση  $E_2$ . Η απορροφούμενη ενέργεια  $\Delta E$  υπολογίζεται πειραματικά από το φάσμα απορρόφησης (Ενότητα 4.2).

**Ποια διαλύματα μεταλλικών ιοντικών ενώσεων δεν περιμένουμε να είναι έγχρωμα;**

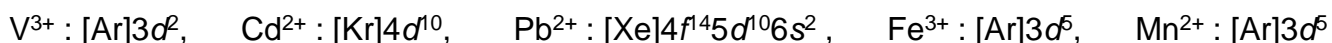
Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα έχουν ηλεκτρονική δομή ευγενούς αερίου (π.χ.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ), ή έχουν συμπληρωμένο τον υποφλοιό  $d$  (π.χ.  $\text{Zn}^{2+}$  με δομή  $[\text{Ar}]3d^{10}$  και  $\text{Sn}^{2+}$  με δομή  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ ), θα είναι άχρωμα).

**Παράδειγμα 1.11 Πρόβλεψη εμφάνισης χρώματος σε μεταλλική ιοντική ένωση**

Ποια από τα υδατικά διαλύματα των ιοντικών ενώσεων:  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  αναμένεται να είναι έγχρωμο; Ποιο διάλυμα έχει πιθανόν κίτρινο χρώμα; (βλ. και Σχ. 1.9)

**Απάντηση**

Είδαμε ότι η εμφάνιση χρώματος στις ενώσεις των Μ.Μ. αποδίδεται σε διεγέρσεις των εξωτερικών  $d$  ηλεκτρονίων που διαθέτουν τα κατιόντα τους. Δηλαδή, θα πρέπει το μεταλλικό κατιόν να διαθέτει στον  $d$  υποφλοιό σθένους από 1 έως 9 ηλεκτρόνια. Οι ηλεκτρονικές δομές των μεταλλικών ιόντων στις δεδομένες ενώσεις είναι:



Παρατηρούμε ότι ασυμπλήρωτο  $d$  υποφλοιό διαθέτουν τα ιόντα  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Mn}^{2+}$  και συνεπώς αυτών τα διαλύματα αναμένεται να είναι έγχρωμα. Κίτρινο θα είναι το διάλυμα των ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$ , σύμφωνα με το Σχήμα 1.9.

## 1.10 Μαγνητικές ιδιότητες

Οι μαγνητικές ιδιότητες μιας ουσίας μπορούν να δώσουν ορισμένες πληροφορίες γύρω από τη διάταξη των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο, μόριο ή ιόν. Γνωρίζουμε ότι λόγω της αυτοστροφής (spin) του ηλεκτρονίου, παράγεται ένα μαγνητικό πεδίο και συνεπώς το κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο συμπεριφέρεται ως ένας μικροσκοπικός μαγνήτης. **Όμως, ενώ όλα τα άτομα έχουν ηλεκτρόνια, γιατί δεν εμφανίζουν καθαρό μαγνητισμό από τα spin των ηλεκτρονίων τους;**

Είναι γνωστό ότι οι μαγνητικές έλξεις από δύο ηλεκτρόνια που έχουν αντίθετα spin αλληλοαναιρούνται. Αυτό συνεπάγεται ότι ένα άτομο που έχει μόνο διπλά κατειλημμένα



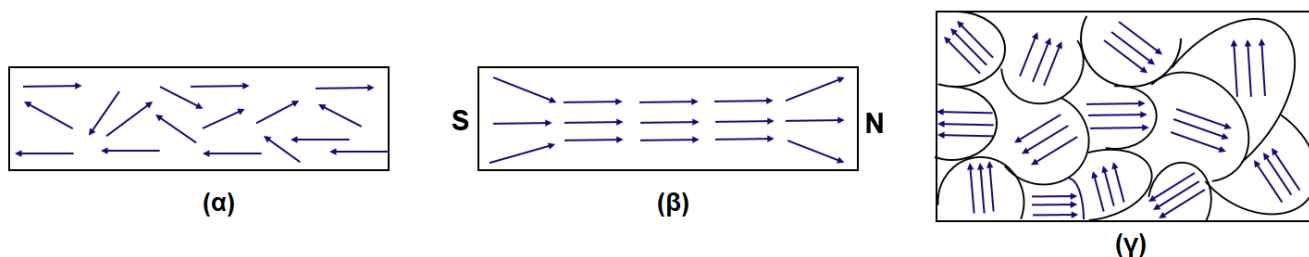
τροχιακά δεν εμφανίζει καθαρό μαγνητισμό από spin. Όμως, ένα άτομο με έστω και ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, δηλαδή με περίσσεια από το ένα είδος spin, θα έπρεπε να εμφανίζει καθαρό μαγνητισμό. Αλλά και πάλι δεν εμφανίζεται μαγνητισμός, αν τα άτομα αυτά βρίσκονται εκτός μαγνητικού πεδίου, επειδή οι στοιχειώδεις μαγνήτες, λόγω της θερμικής κίνησης, έχουν τυχαίο προσανατολισμό και έτσι συνολικά αλληλοαναιρούνται (Σχ. 1.12α).

**Ποιες ουσίες ονομάζουμε παραμαγνητικές, ποιες διαμαγνητικές και ποιες σιδηρομαγνητικές;**

Ο πλέον άμεσος τρόπος για να παρατηρήσουμε τις μαγνητικές ιδιότητες ενός ατόμου είναι να προσδιορίσουμε αν η ουσία σε ατομική μορφή έλκεται από το πεδίο ενός ισχυρού μαγνήτη. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν οι στοιχειώδεις μαγνήτες προσανατολιστούν παράλληλα προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (Σχ. 1.12β). **Παραμαγνητική ουσία** είναι μια ουσία που έλκεται ασθενώς από ένα μαγνητικό πεδίο και η έλξη αυτή είναι γενικά το αποτέλεσμα παρουσίας ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, ο ατμός του νατρίου έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι παραμαγνητικός. Η εξήγηση είναι ότι ο ατμός αποτελείται κυρίως από άτομα νατρίου με την ηλεκτρονική δομή  $[Ne]3s^1$ , δηλαδή κάθε άτομο Na διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο.

**Διαμαγνητική ουσία** είναι μια ουσία η οποία δεν έλκεται από ένα μαγνητικό πεδίο ή απωθείται πολύ ελαφρά από ένα τέτοιο πεδίο. Η ιδιότητα αυτή σημαίνει γενικώς ότι η ουσία έχει μόνο συζευγμένα ηλεκτρόνια. Ο ατμός του υδραργύρου έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι διαμαγνητικός. Η εξήγηση είναι ότι ο ατμός του υδραργύρου αποτελείται από άτομα υδραργύρου με την ηλεκτρονική δομή  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ , η οποία έχει μόνο συζευγμένα ηλεκτρόνια.

Μακροσκοπικά, οι παραμαγνητικές ουσίες δεν εμφανίζουν μαγνητισμό. Αντίθετα, υλικά όπως τα μέταλλα Fe, Co και Ni μπορούν να γίνουν μόνιμοι μαγνήτες. Τα άτομα τέτοιων υλικών σχηματίζουν ομάδες, με καθεμιά από αυτές να αποτελεί μια μικρή περιοχή του υλικού (**περιοχή Weiss**), στην οποία οι στοιχειώδεις μαγνήτες έχουν τον ίδιο προσανατολισμό (Σχ. 1.12γ). Επειδή οι περιοχές Weiss είναι προσανατολισμένες σε διάφορες κατευθύνσεις, το υλικό δεν εμφανίζει μαγνητισμό. Αν όμως το υλικό αυτό εισαχθεί εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου, οι περιοχές Weiss προσανατολίζονται προς την ίδια κατεύθυνση (την κατεύθυνση του πεδίου) και το υλικό μαγνητίζεται. Αυτός ο προσανατολισμός διατηρείται, ως ένα βαθμό, και μετά την κατάργηση του εξωτερικού πεδίου και το υλικό γίνεται μόνιμος μαγνήτης. Τέτοια υλικά ονομάζονται **σιδηρομαγνητικά** και το φαινόμενο **σιδηρομαγνητισμός**. Εκτός από τα μέταλλα Fe, Co και Ni, υπάρχουν και κράματα που συμπεριφέρονται ως πολύ ισχυροί μαγνήτες, π.χ. κράματα του σαμαρίου (Sm) και νεοδυμίου (Nd) με κοβάλτιο (Co).



**Σχήμα 1.12**

**Ερμηνεία μαγνητικών ιδιοτήτων υλικών.** (α) Στις παραμαγνητικές ουσίες, οι στοιχειώδεις μαγνήτες έχουν τυχαίο προσανατολισμό. (β) Οι στοιχειώδεις μαγνήτες προσανατολίζονται, όταν η παραμαγνητική ουσία βρεθεί εντός μαγνητικού πεδίου. (γ) Περιοχές Weiss σε μια σιδηρομαγνητική ουσία. Σε κάθε περιοχή ο προσανατολισμός των στοιχειωδών μαγνητών είναι πλήρης.

**Πώς διαπιστώνεται στην πράξη αν μια ουσία είναι παραμαγνητική ή διαμαγνητική;**

Αυτό γίνεται με τη βοήθεια του λεγόμενου **ζυγού Gouy** (Σχ. 1.13). Αν η ουσία είναι διαμαγνητική απωθείται ελαφρά από το μαγνητικό πεδίο και ζυγίζει λιγότερο μέσα σε αυτό, ενώ αν είναι παραμαγνητική, έλκεται από τον μαγνήτη και ζυγίζει περισσότερο μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Όσο περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια υπάρχουν, τόσο ισχυρότερα θα έλκεται η ουσία από τον μαγνήτη. Από μια τέτοια μέτρηση προκύπτει η **μαγνητική ροπή λόγω spin** ( $\mu_s$ ), η οποία συνδέεται με τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων ( $n$ ) των ατόμων ή ιόντων μιας ουσίας, μέσω του τύπου

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad (1.8)$$

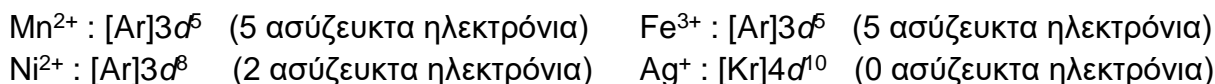
Η μαγνητική ροπή  $\mu_s$  εκφράζεται σε **μαγνητόνες του Bohr** (B.M.)

### Παράδειγμα 1.12 Πρόβλεψη των μαγνητικών ιδιοτήτων μιας ένωσης

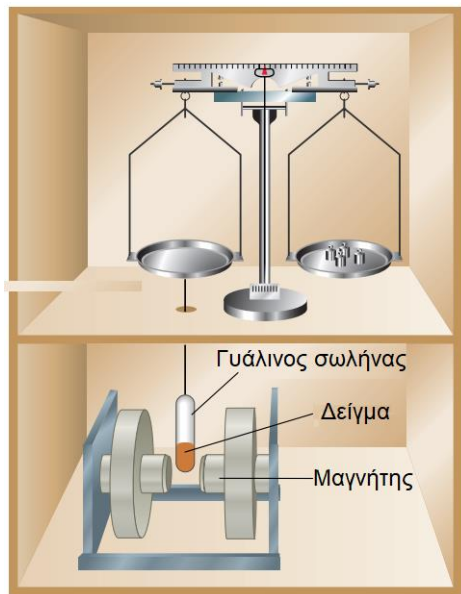
Ποιο από τα ακόλουθα νιτρικά άλατα αναμένεται να έλκεται ισχυρότερα από ένα μαγνητικό πεδίο; (α)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , (β)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , (γ)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , (δ)  $\text{AgNO}_3$

#### Απάντηση

Μια ουσία έλκεται εντός μαγνητικού πεδίου, αν περιέχει κάποιο άτομο ή ιόν που διαθέτει έστω και ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Έλκεται δε τόσο ισχυρότερα, όσο περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει. Το νιτρικό ανιόν, με όλα τα ηλεκτρόνά του συζευγμένα είναι διαμαγνητικό. Γι' αυτό εξετάζουμε τα κατιόντα. Η ηλεκτρονική δομή αυτών και ο αντίστοιχος αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων έχουν ως εξής:



Άρα, ισχυρότερα θα έλκονται τα  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , λιγότερο ισχυρά το  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , ενώ ο  $\text{AgNO}_3$ , με όλα τα ηλεκτρόνια του  $\text{Ag}^+$  συζευγμένα, θα απωθείται ελαφρώς ως διαμαγνητικό υλικό.



**Σχήμα 1.13**

**Σχηματική παράσταση του ζυγού Gouy.** Αν η ουσία είναι παραμαγνητική, το δείγμα έλκεται εντός του πεδίου του μαγνήτη και πάνω στον αριστερό δίσκο του ζυγού ασκείται μια δύναμη με φορά προς τα κάτω. Η δύναμη αυτή αντισταθμίζεται με σταθμά που τοποθετούνται στον δεξιό δίσκο και είναι ανάλογα προς τον παραμαγνητισμό της ουσίας. Αν η ουσία είναι διαμαγνητική, το δείγμα τείνει να μετακινηθεί έξω από το πεδίο και έτσι ζυγίζει λιγότερο. Ο διαμαγνητισμός είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερος από τον παραμαγνητισμό.

## Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

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

**1.2** 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. Π.χ., αντιδρούν και με μη οξειδωτικά οξέα παρέχοντας υδρογόνο και ιόντα  $M^{2+}$ . 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.

**1.3** Αναφέρετε πέντε χαρακτηριστικές ιδιότητες των μεταβατικών μετάλλων.

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

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

**1.6** Η ηλεκτρονική δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του οσμίου είναι  $[Xe]4f^{14}5d^66s^2$ . Χωρίς τη χρήση Π.Π., βρείτε ποια είναι η ομάδα, η περίοδος και ο τομέας στον οποίον ανήκει αυτό το στοιχείο.

**1.7** Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει στη θεμελιώδη κατάσταση καθένα από τα ακόλουθα χημικά είδη; (α) Fe, (β)  $Sc^{3+}$ , (γ)  $Ti^{2+}$ , (δ)  $Mn^{4+}$ , (ε) Mo, (στ)  $Cu^+$

**1.8** Ποια από τα ακόλουθα ιόντα έχουν δομή ευγενούς αερίου;  $Ag^+$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Cu^+$ .

**1.9** Το άτομο ενός στοιχείου έχει στη θεμελιώδη του κατάσταση την ηλεκτρονική δομή  $[Xe]4f^{14}5d^x6s^2$ . Αν το στοιχείο ανήκει στην Ομάδα 9, ποιο είναι το σύμβολο του στοιχείου; Πόσο είναι το x;

**1.10** Βρείτε την ηλεκτρονική δομή των μεταλλικών ιόντων που «κρύβουν» οι ενώσεις  $Co_2O_3$ ,  $Sc(NO_3)_3$ ,  $Cu_2SO_4$ ,  $TiBr_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot x(H_2O)$ .

**1.11** Η ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης ενός ατόμου είναι  $[Xe]4f^{14}5d^66s^2$ . Από αυτή την ηλεκτρονική δομή βρείτε το στοιχείο και γράψτε το σύμβολό του.

**1.12** Ένα ιόν  $M^+$  από τη δεύτερη σειρά μεταβατικών μετάλλων έχει δέκα ηλεκτρόνια στον υποφλοιό 4d. Ποιο είναι το στοιχείο M;

**1.13** Ο φλοιός με  $n = 3$  περιλαμβάνει τους υποφλοιούς 3s, 3p και 3d. Στο στοιχείο αργό συμπληρώνεται ο υποφλοιός 3p και έτσι η δομή του αργού είναι  $[Ne]3s^23p^6$ . Και ενώ ο υποφλοιός 3d έχει σειρά για συμπλήρωση, τα δύο επόμενα στοιχεία,  $^{19}K$  και  $^{20}Ca$ , συμπληρώνουν τον υποφλοιό 4s. Η συμπλήρωση του 3d ξεκινά με το  $^{21}Sc$  (πρώτο μεταβατικό μέταλλο) και ολοκληρώνεται με τον  $^{30}Zn$  (τελευταίο μεταβατικό μέταλλο της 1<sup>ης</sup> σειράς). Να δοθεί εξήγηση για τη συμπλήρωση του υποφλοιού 4s πριν από τον 3d.

**1.14** Η ηλεκτρονική δομή του σκανδίου,  ${}_{21}\text{Sc}$ , είναι η εξής:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$  ή σε συνεπτυγμένη μορφή  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ . Χρησιμοποιώντας συνεπτυγμένες μορφές, αναγράψτε κατά σειρά τις ηλεκτρονικές δομές όλων των μεταβατικών στοιχείων της 1<sup>ης</sup> σειράς. Επισημάνετε 2 «ανωμαλίες» που υπάρχουν και δώστε την εξήγηση.

**1.15** Η διεθνής ονομασία αρκετών Μ.Μ. (*d* και *f* block) έχει ελληνική ρίζα. Επισημάνετε 5 τέτοια στοιχεία και βρείτε από πηγές του διαδικτύου ή σχετικά εγχειρίδια, γιατί οι ερευνητές που τα ανακάλυψαν έδωσαν τα συγκεκριμένα ονόματα.

**1.16** Χωρίς τη χρήση Π.Π., βρείτε το στοιχείο με την εξωτερική ηλεκτρονική δομή  $3d^7 4s^2$ .

**1.17** Ποιο άτομο στα παρακάτω ζεύγη έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα;  
(α) Co ή Rh, (β) Co ή Ru, (γ) V ή Ta, (δ) Mo ή W

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

**1.19** Εξηγήστε γιατί, κατά μήκος μιας περιόδου του Π.Π. τα ατομικά μεγέθη των μεταβατικών στοιχείων μεταβάλλονται λιγότερο σε σχέση με τα στοιχεία των κυρίων ομάδων;

**1.20** Εξηγήστε τι είναι «λανθανιδική συστολή» και ποιες είναι οι επιπτώσεις της σε πυκνότητες, ενέργειες ιοντισμού και ατομικές ακτίνες των Μ.Μ.

**1.21** Υπάρχουν ενδείξεις για μια «συστολή στον τομέα *d*», ανάλογη της λανθανιδικής συστολής; Εξηγήστε.

**1.22** Κατατάξτε κατά σειρά αυξανόμενου μεγέθους τα χημικά είδη: V, Zr, Fe,  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$

**1.23** Γιατί οι πυκνότητες των Μ.Μ. της 3<sup>ης</sup> σειράς είναι σχεδόν διπλάσιες από εκείνες των Μ.Μ. της 2<sup>ης</sup> σειράς;

**1.24** Θεωρώντας την ίδια κρυσταλλική δομή για βανάδιο και χρώμιο, εξηγήστε γιατί η πυκνότητα του βαναδίου ( $5,96 \text{ g/cm}^3$ ) είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνη του χρωμίου ( $7,15 \text{ g/cm}^3$ ).

**1.25** Εξηγήστε γιατί η πυκνότητα του υδραργύρου ( $13,5 \text{ g/cm}^3$ ) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του καδμίου ( $8,64 \text{ g/cm}^3$ ), ενώ η πυκνότητα του καδμίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από εκείνη του ψευδαργύρου ( $7,14 \text{ g/cm}^3$ ).

**1.26** Πόσα kg ζυγίζουν 10 L: (α) νερού, (β) υδραργύρου, (γ) οσμίου;

**1.27** Διατυπώστε ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις αντιδράσεις των μετάλλων Cr και Cu με υδροχλωρικό οξύ. Εξετάστε πρώτα, αν οι αντιδράσεις αυτές είναι εφικτές.

**1.28** Ποιο από τα ακόλουθα άτομα που υποδεικνύονται από τις ηλεκτρονικές τους δομές έχει την υψηλότερη ενέργεια ιοντισμού; (α)  $[\text{Kr}]4d^2 5s^2$ , (β)  $[\text{Kr}]4d^1$ , (γ)  $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$ , (δ)  $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$

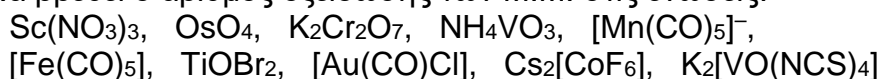
**1.29** Ποια από τα μεταλλοϊόντα του Πίνακα 2.1, μπορούν, υπό πρότυπες συνθήκες, να οξειδώσουν τον σίδηρο;

**1.30** Ποιες είναι οι τρεις ιδιότητες του βολφραμίου που δικαιολογούν τη χρήση του ως μεταλλικό νήμα σε λαμπτήρες πυράκτωσης;

**1.31** Βρείτε από τη βιβλιογραφία τα σημεία τήξεως των στοιχείων των Ομάδων 4, 6, 11 και 12 και συγκρίνετε τον τρόπο μεταβολής τους μέσα σε καθεμία ομάδα ξεχωριστά.

**1.32** Ο υδράργυρος έχει το χαμηλότερο σημείο τήξεως από όλα τα μέταλλα ( $-38,8^{\circ}\text{C}$ ). Τα σημεία τήξεως των στοιχείων της Ομάδας 12, στην οποία ανήκει, είναι τα εξής: Zn  $419,5^{\circ}\text{C}$ , Cd  $321,07^{\circ}\text{C}$ . Με βάση τις τιμές αυτές, ο υδράργυρος θα έπρεπε να είναι ένα μαλακό, στερεό μέταλλο με σ.τ. γύρω στους  $200^{\circ}\text{C}$  και όχι  $-38,8^{\circ}\text{C}$ . Ανατρέξτε σε συγγράμματα Ανόργανης Χημείας ή σε άλλες πηγές για να βρείτε μια πιθανή εξήγηση γιατί ο υδράργυρος, ως μέταλλο, είναι υγρός σε θερμοκρασία δωματίου.

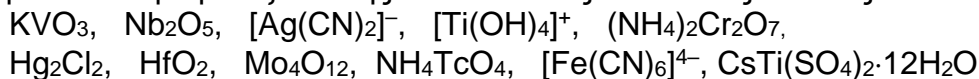
**1.33** Να βρεθεί ο αριθμός οξείδωσης των Μ.Μ. στις ενώσεις:



**1.34** Από τα Μ.Μ. της 1ης σειράς, ποια είναι εκείνα που δεν σχηματίζουν ιόντα με μερικώς συμπληρωμένα 3d τροχιακά;

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

**1.36** Βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του Μ.Μ. στις ακόλουθες ενώσεις:



Ποια από αυτές τις ενώσεις δεν είναι δυνατόν να υπάρχει;

**1.37** Ποιος είναι ο τύπος του οξειδίου του ρουθηνίου(VIII); Ποια είναι η εκατοστιαία περιεκτικότητα αυτού του οξειδίου σε ρουθίνιο;

**1.38** Το οξείδιο του χρωμίου(VI) είναι ο όξινος ανυδρίτης δύο γνωστών οξέων. Γράψτε τους τύπους των δύο οξέων και υπολογίστε τον αριθμό οξείδωσης του χρωμίου σε αυτά.

**1.39** Από τον χαλκό είναι γνωστές τρεις οξειδωτικές καταστάσεις: +1, +2 και +3. Ποια περιμένετε να είναι η σταθερότερη; Ποια είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο και ποια ισχυρότερο αναγωγικό;

**1.40** Ποιο από τα μέταλλα τιτάνιο, βανάδιο, χρώμιο, μαγγάνιο και σίδηρος, είναι πιθανότερο να σχηματίζει (α) οξείδιο του τύπου  $\text{MO}_3$ ; (β) χλωρίδιο του τύπου  $\text{MCl}_4$ ; Να δοθεί εξήγηση.

**1.41** Ποια από τα ακόλουθα μέταλλα περιμένετε να έχουν τους περισσότερους αριθμούς οξείδωσης; (α) Ti, (β) Cr, (γ) Sc, (δ) Zn

**1.42** Από τα ιόντα  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$ , ποιο είναι το καλύτερο οξειδωτικό μέσο;

**1.43** Γιατί η +3 οξειδωτική κατάσταση του Fe είναι η σταθερότερη, ενώ για το Ni και Co είναι η +2;

**1.44** Ποια είναι η τάση μέσα σε μια ομάδα Μ.Μ., από επάνω προς τα κάτω, αναφορικά με τη σταθερότητα των οξειδωτικών καταστάσεων; Παράδειγμα, από το χρώμιο προς το μολυβδένιο και βολφράμιο.

**1.45** Ποιο οξοανιόν, το  $\text{MnO}_4^-$  ή το  $\text{ReO}_4^-$  περιμένετε να είναι ισχυρότερο οξειδωτικό; Εξηγήστε.

**1.46** Το όσμιο σχηματίζει μια ένωση με το οξυγόνο στην οποία έχει α.ο. +8. Γράψτε τον τύπο αυτής της ένωσης και προσπαθήστε να εξηγήσετε γιατί δεν υπάρχει η ένωση του οσμίου(VIII) με φθόριο.

**1.47** Γράψτε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις των παρακάτω μετάλλων με υδροχλωρικό και αραιό νιτρικό οξύ: Ag, Ni και Cd. Δίνονται τα κανονικά δυναμικά οξείδωσης των μετάλλων  $E^\circ$  σε Volt: (α)  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (-0,80), (β)  $(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+})$  (0,24), (γ)  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$  (0,40).

**1.48** Ο χρυσός διαλύεται στο λεγόμενο «βασιλικό ύδωρ» που είναι μίγμα πυκνού νιτρικού και πυκνού υδροχλωρικού οξέος σε γραμμομοριακή αναλογία 1:3. Γράψτε την αντίστοιχη ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση και εξηγήστε τον τρόπο διάλυσής του.

**1.49** Αναφέρετε τρεις καταλύτες που να περιέχουν Μ.Μ. Ποιες αντιδράσεις καταλύουν;

**1.50** Το υδατικό διάλυμα ενός άλατος μεταβατικού μετάλλου της 1ης σειράς εμφανίζεται άχρωμο. Ποιο είναι πιθανόν το μεταβατικό μέταλλο και σε ποια οξειδωτική βαθμίδα βρίσκεται; Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος απορροφά το παραπάνω διάλυμα;

**1.51** Ένα διάλυμα άλατος μεταβατικού μετάλλου απορροφά φως μήκους κύματος 425 nm. Τι χρώμα έχει το διάλυμα;

**1.52** Το διάλυμα κάποιου μεταβατικού μεταλλοϊόντος βρέθηκε ότι απορροφά σε  $\lambda = 500$  nm. Πόση είναι η τιμή της  $\Delta E$  (Σχ. 1.10); Το  $\lambda$  αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρονικό άλμα μεταξύ επιπέδων των  $d$  τροχιακών ενός μεταλλοϊόντος με δομή  $d^1$ . Ποιο είναι το χρώμα του διαλύματος;

**1.53** Σε τι διαφέρει ο σιδηρομαγνητισμός από τον παραμαγνητισμό; Γιατί ο σιδηρομαγνητισμός δεν είναι τόσο συχνός μεταξύ των στοιχείων;

**1.54** Η μαγνητική ροπή λόγω spin της ένωσης  $\text{K}_2[\text{MnBr}_4]$  βρέθηκε πειραματικά ίση με 5,9 BM. Ποιος είναι ο αριθμός οξείδωσης του ιόντος του Μ.Μ. και πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει αυτό βάσει της μαγνητικής ροπής;

**1.55** Ποιο από τα ακόλουθα ιόντα είναι διαμαγνητικό;  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ . Υπολογίστε τη μαγνητική ροπή λόγω spin των παραμαγνητικών ιόντων.

**1.56** Από τα στοιχεία της Ομάδας 10, το Ni και ο Pt είναι παραμαγνητικά. Όμως, το Pd, με ατομικό αριθμό 46, που ανήκει στην ίδια ομάδα είναι διαμαγνητικό. (α) Γράψτε την ηλεκτρονική δομή του ατόμου Pd. (β) Σχολιάστε το γεγονός ότι άτομα με άρτιο ατομικό αριθμό μπορεί να είναι είτε παραμαγνητικά είτε διαμαγνητικά, ενώ άτομα με περιττό ατομικό αριθμό είναι πάντοτε παραμαγνητικά.