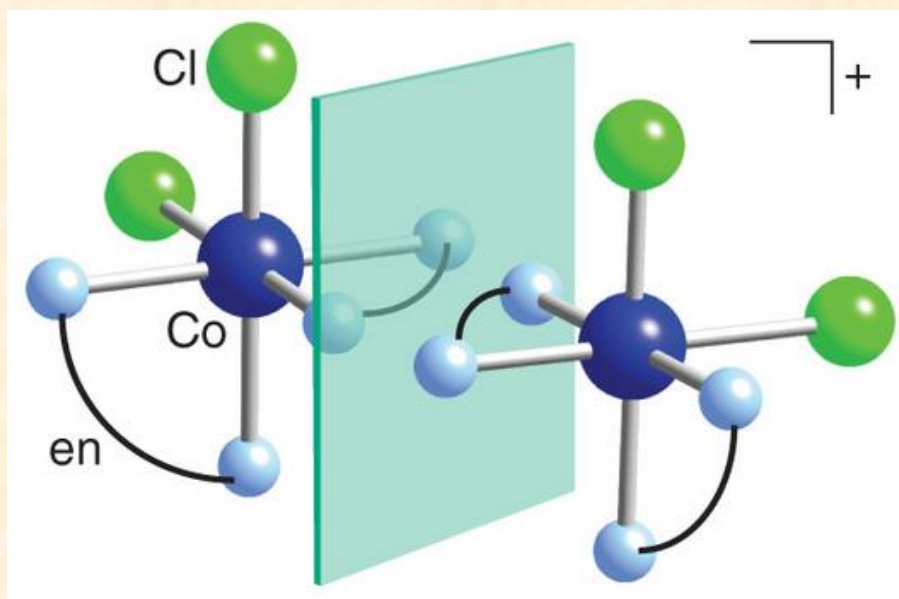


ΝΙΚΟΛΑΟΥ Δ. ΚΛΟΥΡΑ
ΟΜΟΤΙΜΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ ΛΥΣΕΩΝ

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



ΕΚΔΟΤΙΚΟΣ ΟΙΚΟΣ
Π. ΤΡΑΥΛΟΣ
ΑΘΗΝΑ 2019

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ατομικός αριθμός																	
ΣΥΜΒΟΛΟ																	
Όνομα																	
Α.Β.																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8										

Για τα ραδιενεργά στοιχεία, οι αριθμοί στις παρενθέσεις είναι οι μαζικοί αριθμοί του σταθερότερου ισότοπου τους.

57 La Λανθάνιο 138,91	58 Ce Διμήτριο 140,12	59 Pr Πρασηδοΐμιο 140,91	60 Nd Νεοδύμιο 144,24	61 Pm Προμιθέσιο (145)	62 Sm Σαμάρσιο 150,36	63 Eu Ευρώπιο 151,96	64 Gd Γαδολίνιο 157,25	65 Tb Τέρβιο 158,93	66 Dy Δυσπρόσιο 162,50	67 Ho Όλμιο 164,93	68 Er Έρβιο 167,26	69 Tm Θούλιο 168,93	70 Yb Υπέρβιο 173,05	71 Lu Λουτήσιο 174,97
89 Ac Ακτινίο (227)	90 Th Θόριο 232,04	91 Pa Πρωακτίνιο 231,04	92 U Ουράνιο 238,03	93 Np Πασεβίκιο (237)	94 Pu Πλουτώνιο (244)	95 Am Αμερίκιο (243)	96 Cm Κιουρίο (247)	97 Bk Μπερκέλιο (247)	98 Cf Καλιφόρνιο (251)	99 Es Αϊνστάινιο (252)	100 Fm Φέρμιο (257)	101 Md Μεντλέβιο (258)	102 No Νομπέλιο (259)	103 Lr Λωρένσις (260)

Η σωστή επίλυση των ασκήσεων είναι η επαλήθευση της κατοχυρωμένης γνώσης. Αδυναμία επίλυσης ή εσφαλμένη επίλυση μαρτυρεί πιθανώς ανεπάρκεια και ρηχές γνώσεις.

Πρόλογος

Ένα σωστό σύγγραμμα Χημείας, Φυσικής, Μαθηματικών, Βιολογίας κ.λπ., χωρίς προτεινόμενες προς επίλυση ασκήσεις και προβλήματα στο τέλος καθενός από τα κεφάλαια που πραγματεύεται είναι, κατά τη γνώμη μου, ελλιπές. Και αυτό διότι ο συγγραφέας ενός τέτοιου συγγράμματος παραβλέπει τη γενική αρχή που διέπει τον τρόπο αφομοίωσης της γνώσης, της δεξιότητας και της όποιας εμπειρίας, τον οποίον τρόπο μας διδάσκει ο μεγάλος Έλληνας φυσικός φιλόσοφος Δημόκριτος λέγοντας: «*Πλείονες εξ ασκήσεως αγαθοί γίνονται ή από φύσεως*», δηλαδή οι περισσότεροι γίνονται ικανοί με την **άσκηση** παρά από τη φύση τους. Το ίδιο πράγμα, με λίγο διαφορετικό τρόπο, οι Άγγλοι το λένε «Practice makes perfect», οι Γερμανοί «Übung macht den Meister» και οι Ιταλοί «La pratica rende perfetti». Φαντάζομαι ότι παρόμοια αποφθέγματα υπάρχουν και στις άλλες γλώσσες. Αυτό δείχνει τη μεγάλη σημασία που αποδίδουν παντού οι άνθρωποι στη χώνευση της γνώσης μέσα από την εξάσκηση.

Επειδή από φοιτητής θεωρούσα πολύ χρήσιμο να ελέγχω τις απαντήσεις μου σε ασκήσεις και προβλήματα Χημείας και Φυσικής που συναντούσα σε συγγράμματα, στις παραδόσεις ή στις εξετάσεις, χαιρόμουν ιδιαίτερα όταν έπεφταν στα χέρια μου βιβλία, που έδιναν στον αναγνώστη έστω και μια ξερή απάντηση, χωρίς να δείχνουν τον δρόμο πώς κατέληξαν σε αυτήν. Μια ανάλογη τακτική συναντά κανείς και σε πολλά ξένα κυρίως συγγράμματα, τα οποία στο τέλος της θεωρίας, προσθέτουν κάποια παραρτήματα, όπου δίνουν τηλεγραφικές συνήθως λύσεις, και μάλιστα όχι όλων, αλλά επιλεγμένων ασκήσεων και προβλημάτων του θεωρητικού μέρους. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετά από αυτά τα συγγράμματα εκδίδουν σε ξεχωριστό τόμο ένα «λυσάρι», Solutions Manual το λένε, στο οποίο κάποιος βρίσκει τις λύσεις των περισσότερων ή και όλων των ασκήσεων και προβλημάτων που εμπεριέχονται στο αντίστοιχο θεωρητικό βιβλίο.

Πιστεύοντας ότι πολλοί φοιτητές που συμμερίζονται τις απόψεις μου για την εμπέδωση της γνώσης μέσα από ασκήσεις και προβλήματα, θα επιθυμούσαν να είχαν τη δυνατότητα ελέγχου της ορθότητας των απαντήσεών τους σε προτεινόμενες ασκήσεις του θεωρητικού τους βιβλίου, αποφάσισα να εκδώσω το παρόν βοήθημα. Σε αυτό λοιπόν το πόνημα, έγινε μια προσπάθεια, οι ασκήσεις και τα προβλήματα που περιλαμβάνονται στο βιβλίο μου «Μεταβατικά Μέταλλα και Σύμπλοκες Ενώσεις» να επιλυθούν κατά το δυνατόν υποδειγματικά, με πλήρεις αιτιολογήσεις των απαντήσεων και υπόδειξη ακολουθητέων στρατηγικών και μεθόδων επίλυσης. Οι παραπομπές σε σχήματα, πίνακες και παραδείγματα του θεωρητικού βιβλίου ήταν αναπόφευκτες, προκειμένου να μην αυξηθεί υπέρμετρα ό όγκος του παρόντος και να μην αλλοιωθεί ο χαρακτήρας του ως βοήθημα. Οι 226 ασκήσεις και προβλήματα που επιλύονται στο βιβλίο, καλύπτουν κατά το δυνατόν ολόκληρη τη διδακτέα ύλη του μαθήματος. Έμφαση δίνεται σε ασκήσεις που αναφέρονται στα πολύ σημαντικά και δύσκολα σημεία της θεωρίας, ορισμένες μάλιστα ασκήσεις έρχονται να συμπληρώσουν τις θεωρητικές γνώσεις.

Σε τόσες πολλές ασκήσεις, με ένα σωρό χημικούς τύπους, σύμβολα, αριθμητικούς υπολογισμούς και διαγράμματα ασφαλώς θα έχουν υπεισέλθει αβλεψίες και λάθη. Κάθε υπόδειξη επ' αυτών, αλλά και κάθε κριτική που θα απέβλεπε στη βελτίωση του ανά χείρας πονήματος θα ήταν ευπρόσδεκτη.

Συντμήσεις και σύμβολα

acac	ακετυλακετονατο(-1) ιόν	L	υποκαταστάτης
α.ο.	αριθμός οξειδωσης	LCAO	γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών
aq	υδατωμένο μόριο ή ιόν	M.M.	μεταβατικό μέταλλο
α.σ.	αριθμός σύνταξης	M ⁿ⁺	μεταλλοϊόν
β_n	σταθερά σχηματισμού	MO	μοριακό τροχιακό
biry	2,2'-διπυριδίνη	ν	κυματαριθμός
dien	διαιθυλενοτριαμίνη	N _A	αριθμός Avogadro
Δ	(πάνω από βέλος) θερμότητα	ox	οξάλικό διανιόν
Δ	ενέργεια διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου	P	ενέργεια σύζευξης των spin
ΔG°	πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs	Ph	φαινυλομάδα
ΔS°	πρότυπη εντροπία	phen	1,10-φαινανθρολίνη
ΔE	διαφορά ενέργειας	Π.Π.	περιοδικός πίνακας
ΔH°	πρότυπη ενθαλπία	py	πυριδίνη
EDTA	αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ	R	παγκόσμια σταθερά αερίων
en	αιθυλενοδιαμίνη	σ.ζ.	σημείο ζέσεως
ΕΣΚΠ	ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου	σ.τ.	σημείο τήξεως
h	σταθερά του Planck	T	απόλυτη θερμοκρασία
IUPAC	Διεθνής ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας	t	τόνος (1000 kg)
I	ενέργεια ιοντισμού	$t_{1/2}$	χρόνος υποδιπλασιασμού
J	joule	tn	τριμεθυλενοδιαμίνη
K	σταθερά ισορροπίας (γενικά)	trien	τριαιθυλενοτετραμίνη
K_d	σταθερά διαστάσεως	Z	ατομικός αριθμός
K_f	σταθερά σχηματισμού	Z _{eff}	δραστικό πυρηνικό φορτίο
λ	μήκος κύματος		

1. Γενικές ιδιότητες των μεταβατικών στοιχείων

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

Τα στοιχεία Mn και Tc ανήκουν στην ίδια ομάδα (7 ή 7B). Πολύ γνωστές ενώσεις του Mn είναι το MnO_2 , MnCl_2 και KMnO_4 (υπερμαγγανικό κάλιο). Για το Tc, οι αντίστοιχες ενώσεις είναι: **TcO_2** , **TcCl_2** και **KTcO_4** (υπερτεχνητικό κάλιο). Άλλες ανάλογες ενώσεις είναι: TcCl_4 , K_2TcO_4 , Tc_2O_7 , TeO_3 , TeOF_4 .



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.

Η αιτία πρέπει να αναζητηθεί στις **παρόμοιες ατομικές και ιοντικές ακτίνες**, καθώς και στις **παρόμοιες ενέργειες ιοντισμού**. Ατομικές ακτίνες (σε pm): Fe (126), Co (125), Ni (124). Ιοντικές ακτίνες (σε pm): Fe^{2+} (74), Co^{2+} (72), Ni^{2+} (69). Ενέργειες ιοντισμού (I_2 σε kJ/mol): Fe (1563), Co (1648), Ni (1753).



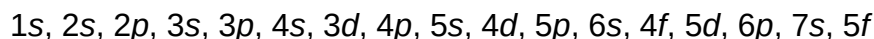
1.3 Αναφέρετε πέντε χαρακτηριστικές ιδιότητες των μεταβατικών μετάλλων.

- ♦ Με εξαίρεση τα στοιχεία της Ομάδας 12, τα Μ.Μ. έχουν υψηλά σημεία τήξεως, υψηλά σημεία ζέσεως και είναι σκληρά στερεά.
- ♦ Με εξαίρεση τα στοιχεία των Ομάδων 3 και 12, κάθε μεταβατικό στοιχείο έχει αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις, με αποτέλεσμα τα Μ.Μ. να εμπλέκονται συχνά σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.
- ♦ Τα ιόντα των μεταβατικών μετάλλων και οι ενώσεις τους είναι συνήθως έγχρωμες.
- ♦ Τα μεταβατικά μέταλλα σχηματίζουν πολλά σύμπλοκα ιόντα.
- ♦ Πολλά από τα μεταβατικά μέταλλα και τις ενώσεις τους είναι παραμαγνητικά. Οι περισσότερες ενώσεις των μετάλλων των κυρίων ομάδων είναι άχρωμες και διαμαγνητικές.
- ♦ Πολλά από τα μεταβατικά μέταλλα και τις ενώσεις τους είναι δραστικοί καταλύτες.



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

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



Το άτομο του Tc έχει 43 ηλεκτρόνια και η ηλεκτρονική δομή που θα λάβουμε, βάσει της παραπάνω σειράς, είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$ ή **[Kr]5s²4d⁵**.



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.

Το **μέγεθος των ατόμων** και οι **ενέργειες ιοντισμού** είναι καθοριστικοί παράγοντες για τη δραστικότητα των στοιχείων. Επειδή το Ni ανήκει στην 4η περίοδο, η ατομική του ακτίνα είναι πολύ μικρότερη από εκείνη των ομολόγων μετάλλων Pd και Pt, που βρίσκονται στην 5η και 6η περίοδο, αντίστοιχα, και τα οποία μεταξύ τους εμφανίζουν ομοιότητα στις ατομικές ακτίνες, λόγω λανθανδικής συστολής. Επίσης, το Pd και ο Pt έχουν υψηλότερες ενέργειες ιοντισμού από το Ni. Επομένως, αναμένουμε το Ni να είναι δραστικότερο από τα στοιχεία Pd και Pt, τα οποία, μεταξύ τους, θα δείχνουν μεγαλύτερη ομοιότητα στη χημική τους συμπεριφορά, σε σχέση με το Ni.



1.6 Η ηλεκτρονική δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του οσμίου είναι $[Xe]4f^{14}5d^6 6s^2$. Χωρίς τη χρήση Π.Π., βρείτε ποια είναι η ομάδα, η περίοδος και ο τομέας στον οποίον ανήκει αυτό το στοιχείο.

Το Os έχει μη συμπληρωμένο τον υποφλοιό 5d και επομένως ανήκει στον **τομέα d** (μεταβατικό μέταλλο). Διαθέτει $6 + 2 = 8$ ηλεκτρόνια σθένους, άρα ανήκει στην **Ομάδα 8**. Ο εξωτερικός υποφλοιός (6s) έχει κύριο κβαντικό αριθμό $n = 6$, επομένως το Os ανήκει στην **6η Περίοδο**.



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^+

(α) Η ηλεκτρονική δομή του ^{26}Fe είναι $[Ar]3d^6 4s^2$. Ένα από τα πέντε d τροχιακά κατέχεται από ένα ζεύγος ηλεκτρονίων και άρα υπάρχουν **4** ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

(β) Η ηλεκτρονική δομή του ^{22}Ti είναι $[Ar]3d^2 4s^2$. Για να σχηματιστεί το ιόν Ti^{2+} , το άτομο Ti έχει χάσει τα δύο 4s ηλεκτρόνια και άρα έχει τη δομή $[Ar]3d^2$. Δηλαδή στον d υποφλοιό, δύο τροχιακά καταλαμβάνονται από ένα ηλεκτρόνιο το καθένα και άρα το Ti^{2+} διαθέτει **2** ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

(γ) Η ηλεκτρονική δομή του ^{25}Mn είναι $[Ar]3d^5 4s^2$. Για να σχηματιστεί το ιόν Mn^{4+} , το άτομο Mn έχει χάσει τα δύο 4s ηλεκτρόνια και δύο 3d ηλεκτρόνια και έχει τη δομή $[Ar]3d^3$, διαθέτει δηλαδή **3** ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

(δ) Το ^{42}Mo βρίσκεται κάτω από το Cr στην Ομάδα 6 και έχει τη δομή $[Kr]4d^5 5s^1$. Συνεπώς, διαθέτει **6** ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

(ε) Η ηλεκτρονική δομή του ^{29}Cu είναι $[Ar]3d^{10} 4s^1$. Με την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου, το ιόν Cu^+ μένει με συμπληρωμένο τον υποφλοιό 3d και άρα δεν διαθέτει **κανένα** ασύζευκτο ηλεκτρόνιο.



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

Ο $_{47}\text{Ag}$ έχει την ηλεκτρονική δομή $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ και το ιόν Ag^+ τη δομή $[\text{Kr}]4d^{10}$.

Το $_{40}\text{Zr}$ έχει την ηλεκτρονική δομή $[\text{Kr}]4d^25s^2$ και το ιόν Zr^{4+} τη δομή $[\text{Kr}]$.

Το $_{46}\text{Pd}$ έχει την ηλεκτρονική δομή $[\text{Kr}]4d^{10}$ και το ιόν Pd^{2+} τη δομή $[\text{Kr}]4d^8$.

Το $_{21}\text{Sc}$ έχει την ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^14s^2$ και το ιόν Sc^{3+} τη δομή $[\text{Ar}]$.

Ο $_{29}\text{Cu}$ έχει την ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ και το ιόν Cu^+ τη δομή $[\text{Ar}]3d^{10}$.

Βλέπουμε ότι δομή ευγενούς αερίου έχουν τα ιόντα Zr^{4+} και Sc^{3+} .



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

Εφόσον το στοιχείο ανήκει στην Ομάδα 9 είναι μεταβατικό μέταλλο. Ανήκει στην ομάδα του Co και επειδή ο εξωτερικός υποφλοιός ($6s$) έχει κύριο κβαντικό αριθμό $n = 6$, το στοιχείο ανήκει στην 6η Περίοδο (3η μεταβατική σειρά) και είναι το $_{77}\text{Ir}$ (**ιρίδιο**). Το άθροισμα $x + 2$ ισούται με τον αριθμό της ομάδας, δηλαδή είναι $x + 2 = 9$ και άρα $x = 7$.



1.10 Βρείτε την ηλεκτρονική δομή των μεταλλικών ιόντων που «κρύβουν» οι ενώσεις Co_2O_3 , $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, Cu_2SO_4 , TiBr_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$.

Στο Co_2O_3 «κρύβεται» το ιόν Co^{3+} . Η δομή του $_{27}\text{Co}$ είναι $[\text{Ar}]3d^74s^2$, άρα δομή του Co^{3+} **$[\text{Ar}]3d^6$** .

Στο $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ «κρύβεται» το ιόν Sc^{3+} . Η δομή του $_{21}\text{Sc}$ είναι $[\text{Ar}]3d^14s^2$, άρα δομή του Sc^{3+} **$[\text{Ar}]$** .

Στο Cu_2SO_4 «κρύβεται» το ιόν Cu^+ . Η δομή του $_{29}\text{Cu}$ είναι $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, άρα δομή του Cu^+ **$[\text{Ar}]3d^{10}$** .

Στο TiBr_3 «κρύβεται» το ιόν Ti^{3+} . Η δομή του $_{22}\text{Ti}$ είναι $[\text{Ar}]3d^24s^2$, άρα δομή του Ti^{3+} **$[\text{Ar}]3d^1$** .

Στο $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ «κρύβεται» το ιόν Cr^{3+} . Η δομή του $_{24}\text{Cr}$ είναι $[\text{Ar}]3d^54s^1$, άρα δομή του Cr^{3+} **$[\text{Ar}]3d^3$** .



1.11 Η ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης ενός ατόμου είναι $[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$. Από αυτή την ηλεκτρονική δομή βρείτε το στοιχείο και γράψτε το σύμβολό του.

Λόγω μη συμπληρωμένου d υποφλοιού, το στοιχείο ανήκει στον τομέα d (μεταβατικό μέταλλο). Επειδή έχει $3 + 2 = 5$ ηλεκτρόνια σθένους, ανήκει στην Ομάδα 5 (V , Nb , Ta). Ο υποφλοιός $6s$ υποδηλώνει ότι το στοιχείο ανήκει στην 6η Περίοδο (3η μεταβατική σειρά) και είναι το **ταντάλιο (Ta)**.



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

Ο σχηματισμός του ιόντος M^+ της δεύτερης σειράς μεταβατικών στοιχείων συνεπάγεται την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου $5s$. Αυτό σημαίνει ότι η ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του ατόμου M είναι $4d^{10}5s^1$, δομή που υποδηλώνει ότι το M ανήκει στην Ομάδα 11 (ομάδα του Cu).

και στην Περίοδο 5, δηλαδή στη 2η μεταβατική σειρά. Άρα, το M βρίσκεται κάτω από τον χαλκό (Cu) και είναι το στοιχείο **άργυρος (Ag)**.



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 $[\text{Ne}]3s^23p^6$. 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 1ης σειράς). Να δοθεί εξήγηση για τη συμπλήρωση του υποφλοιού $4s$ πριν από τον $3d$.

Στο K, το 19ο ηλεκτρόνιο δεν εισέρχεται στο τροχιακό $3d$ αλλά στο $4s$, επειδή, όπως προκύπτει από τη μορφή των κυματικών συναρτήσεων, το $4s$ «διεισδύει» περισσότερο μέσα από το «προπέτασμα» των 18 εσωτερικών ηλεκτρονίων. Αυτό σημαίνει ότι ένα $4s$ ηλεκτρόνιο θωρακίζεται λιγότερο από ένα $3d$, άρα βρίσκεται πλησιέστερα στον πυρήνα, οπότε έλκεται ισχυρότερα από αυτόν. Επομένως, το $4s$ τροχιακό θα είναι σταθερότερο και ενεργειακά χαμηλότερα από το $3d$.

Γιατί όμως το $3d$ τροχιακό χαμηλώνει ενεργειακά και αρχίζει να δέχεται ηλεκτρόνια μετά τη συμπλήρωση του $4s$; Η απάντηση είναι ότι μετά το Ca, το πυρηνικό φορτίο Z δεν θωρακίζεται επαρκώς από τα $4s$ ηλεκτρόνια, δηλαδή από το Ca και μετά, η ενέργεια του εσώτερου τροχιακού $3d$, βρίσκεται χαμηλότερα από αυτή του $4s$ και το τροχιακό $3d$ αρχίζει να συμπληρώνεται με ηλεκτρόνια (βλ. ΒΑΣΙΚΗ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ, Ν. Κλούρα, Ενότητα 4.5).



1.14 Η ηλεκτρονική δομή του σκανδίου, ^{21}Sc , είναι η εξής: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$ ή σε συνεπτυγμένη μορφή $[\text{Ar}]3d^14s^2$. Χρησιμοποιώντας συνεπτυγμένες μορφές, αναγράψτε κατά σειρά τις ηλεκτρονικές δομές όλων των μεταβατικών στοιχείων της 1ης σειράς. Επισημάνετε 2 «ανωμαλίες» που υπάρχουν και δώστε την εξήγηση.

^{21}Sc : $[\text{Ar}]3d^14s^2$, ^{22}Ti : $[\text{Ar}]3d^24s^2$, ^{23}V : $[\text{Ar}]3d^34s^2$, ^{24}Cr : $[\text{Ar}]3d^54s^1$ (1η «ανωμαλία»)
 ^{25}Mn : $[\text{Ar}]3d^54s^2$, ^{26}Fe : $[\text{Ar}]3d^64s^2$, ^{27}Co : $[\text{Ar}]3d^74s^2$, ^{28}Ni : $[\text{Ar}]3d^84s^2$,
 ^{29}Cu : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ (2η «ανωμαλία»), ^{30}Zn : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$

Οι δύο «ανωμαλίες» στο Cr και στο Cu (με 1 δομή $4s^1$ αντί $4s^2$) παρατηρούνται, επειδή οι **ημισυμπληρωμένοι** (d^5) και οι **συμπληρωμένοι** υποφλοιοί (d^{10}) παρουσιάζουν **αυξημένη σταθερότητα**, λόγω σφαιρικής κατανομής της ηλεκτρονικής πυκνότητας (απόλυτη συμμετρία ηλεκτρονικού νέφους).



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.

Rh: Ρόδιο, από τη λέξη **ρόδον**, λόγω του ωραίου ρόδινου (τριανταφυλλί) χρώματος που έχουν οι ενώσεις του ροδίου(III), όπως το RhCl_3 .

Ir: Ιρίδιο, από το όνομα της θεότητας της **Ίριδας**, που ήταν η προσωποποίηση του ουρανού τόξου με τα ποικίλα χρώματα. Ποικίλα χρώματα δίνουν και τα διαλύματα των αλάτων του ιριδίου.

Os: Όσμιο, από την αναδυόμενη **οσμή** του οξειδίου του οσμίου(VIII), OsO_4 .

Tc: Τεχνητίο, από τη λέξη **τεχνητός**, δηλαδή μη φυσικός, επειδή ήταν το πρώτο στοιχείο που παρασκευάστηκε τεχνητά.

Pd: Παλλάδιο, από το όνομα του αστεροειδούς **Παλλάς**, που ανακαλύφθηκε το ίδιο έτος με το παλλάδιο (1803). Ο αστεροειδής, και κατ' επέκταση το μέταλλο Pd, οφείλουν το όνομά τους στην Παλλάδα Αθηνά, θεά της σοφίας στο αρχαίο ελληνικό πάνθεο.

Συνολικά 45 στοιχεία, δηλαδή περισσότερα από τα μισά φυσικά στοιχεία, έχουν ελληνική ρίζα.



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

Λόγω του μη συμπληρωμένου d υποφλοιού, το στοιχείο ανήκει στον τομέα d . Το $4s$ υποδηλώνει ότι ανήκει στην Περίοδο 4 (1η μεταβατική σειρά) και το σύνολο των $7 + 2 = 9$ ηλεκτρονίων σθένους σημαίνει ότι πρόκειται για στοιχείο της Ομάδας 9. Άρα, είναι το **Co (κοβάλτιο)**.



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;

Θα λάβουμε υπ' όψιν ότι γενικά μέσα σε μια ομάδα η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, ενώ μέσα σε μια περίοδο μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Επίσης, λόγω της λανθανιδικής συστολής, τα Μ.Μ. των Περιόδων 5 και 6 της ίδιας ομάδας έχουν παραπλήσιες ατομικές ακτίνες.

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

(β) **Ru > Co** (το Ru βρίσκεται κάτω και πιο αριστερά από το Co).

(γ) **Ta > V** (ίδια ομάδα, το Ta βρίσκεται αρκετά πιο κάτω από το V).

(δ) **Mo $\cong$ W** (λόγω λανθανιδικής συστολής).



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

Είναι στοιχεία της ίδιας περιόδου (4) και μέσα σε μια περίοδο, γενικά, η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά. Η σειρά των στοιχείων στον Π.Π. είναι Sc, Ti, V, Mn και συνεπώς η ατομική ακτίνα θα αυξάνεται κατά την αντίθετη σειρά, δηλαδή: **Mn < V < Ti < Sc**.



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;

Μέσα σε μια περίοδο και από αριστερά προς τα δεξιά, ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) παραμένει σταθερός. Όμως, το δραστικό πυρηνικό φορτίο, Z_{eff} , αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και η έλξη του πυρήνα πάνω στο εξώτερο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα στον Π.Π. Η τάση αυτή είναι κανονική για τα στοιχεία των κυρίων ομάδων, διότι προχωρώντας από αριστερά προς τα δεξιά, μέσα σε μια περίοδο, το προστιθέμενο από στοιχείο σε στοιχείο ηλεκτρόνιο εισέρχεται στον εξώτερο ηλεκτρονικό φλοιό (n), με αποτέλεσμα μια ομαλή αύξηση του Z_{eff} και μια σταθερή μείωση των ατομικών ακτίνων.

Στα μεταβατικά στοιχεία, έχει συμπληρωθεί το ns τροχιακό και μετά συμπληρώνονται τα εσωτερικά $(n - 1)d$ τροχιακά, οπότε η θωράκιση του Z_{eff} ενισχύεται (αφού αυτά βρίσκονται πιο

κοντά στον πυρήνα) και η επίδρασή του πάνω στα εξώτατα s ηλεκτρόνια, που καθορίζουν και την ατομική ακτίνα, μειώνεται. Έτσι, παρά την αύξηση του Z_{eff} , τα ns ηλεκτρόνια ελάχιστα επηρεάζονται από αυτήν, γεγονός που εκδηλώνεται με μια μικρότερη της αναμενόμενης μείωση των ατομικών ακτίνων.



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

Γνωρίζουμε ότι 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 εξώτερο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα στον Π.Π.

Για τα λανθανίδια, η ελάττωση αυτή των ατομικών και ιοντικών ακτίνων, με βάση την παραπάνω αιτιολόγηση, είναι μεγαλύτερη από αυτή που περιμένουμε. Αυτή την επιπλέον συρρίκνωση των ατομικών ακτίνων ονομάζουμε **λανθανιδική συστολή**. Η ερμηνεία της λανθανιδικής συστολής έχει ως εξής: Εξετάζουμε τρεις παράγοντες που εμπλέκονται στη λανθανιδική συστολή, (α) το Z_{eff} , (β) τον υποφλοιό $(n - 2)f$, δηλαδή τον $4f$ που συμπληρώνεται με ηλεκτρόνια και (γ) το σχήμα των τροχιακών f .

(α) Το Z_{eff} μέσα στη σειρά αυξάνεται, η έλξη πάνω στα ηλεκτρόνια $6s$ μεγαλώνει, η ακτίνα r του ατόμου τείνει να ελαττώνεται. (β) Επειδή τα ηλεκτρόνια εισέρχονται σε υποφλοιό ($4f$) που βρίσκεται κατά δύο φλοιούς πιο κοντά στον πυρήνα, σε σχέση με τον $6s$, το Z_{eff} θωρακίζεται ισχυρά. Αυτό συνεπάγεται μειωμένη έλξη πάνω στα ηλεκτρόνια $6s$, άρα η ακτίνα r τείνει να αυξάνεται. (γ) Τα τροχιακά f είναι διάχυτα και η προηγούμενη θωράκιση του Z_{eff} εξασθενίζει σημαντικά. Αυτό συνεπάγεται ότι η ελκτική δύναμη του πυρήνα πάνω στα $6s$ μεγαλώνει, άρα η ακτίνα r τείνει να ελαττώνεται. Τελικά, οι παράγοντες (α) και (γ) που οδηγούν σε μείωση των ακτίνων r υπερिशχύουν του παράγοντα (β) που, από μόνος του, θα οδηγούσε ενδεχομένως σε μια αύξηση της ατομικής ακτίνας r .

Οι επιπτώσεις της λανθανιδικής συστολής είναι: (α) Οι ατομικές ακτίνες των Μ.Μ. της Περιόδου 5 είναι σχεδόν ίδιες με εκείνες των Μ.Μ. της Περιόδου 6 [π.χ. $r(\text{Nb}) \cong r(\text{Ta})$]. (β) Οι πυκνότητες των Μ.Μ. της Περιόδου 6 είναι σχεδόν διπλάσιες από τις πυκνότητες των Μ.Μ. της Περιόδου 5 [π.χ. $d(\text{Mo}) = 10,2 \text{ g/cm}^3$, $d(\text{W}) = 19,4 \text{ g/cm}^3$], αφού, για τον ίδιο όγκο τα άτομα των Μ.Μ. της Περιόδου 6 έχουν σχεδόν διπλάσια μάζα από τα άτομα των Μ.Μ. της Περιόδου 5. (γ) Οι ενέργειες ιοντισμού, αντίθετα προς τη γενική τάση, μέσα στην ίδια ομάδα, είναι μεγαλύτερες για τα Μ.Μ. της Περιόδου 6 σε σχέση με αυτές των Μ.Μ. της Περιόδου 5.



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

Στα μεταβατικά στοιχεία, έχει συμπληρωθεί το ns τροχιακό και μετά συμπληρώνονται τα εσωτερικά $(n - 1)d$ τροχιακά, οπότε η θωράκιση του Z_{eff} ενισχύεται (αφού αυτά βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα) και η επίδρασή του πάνω στα εξώτατα s ηλεκτρόνια, που καθορίζουν και την ατομική ακτίνα, μειώνεται. Έτσι, παρά την αύξηση του Z_{eff} , τα ns ηλεκτρόνια ελάχιστα επηρεάζονται από αυτήν, γεγονός που εκδηλώνεται με μια μικρότερη της αναμενόμενης μείωση των ατομικών ακτίνων. Σε αντίθεση με τα τροχιακά $(n - 2)f$ που συμπληρώνονται στα λανθανίδια, εδώ συμπληρώνονται τα $(n - 1)d$ τροχιακά. Αυτά βρίσκονται έναν φλοιό πιο κοντά στον πυρήνα από τα εξώτατα ns και όχι δύο φλοιούς, όπως τα $(n - 2)f$. Επιπλέον, τα d τροχιακά δεν είναι τόσο διάχυτα όσο τα f . Αυτά δικαιολογούν την ενισχυμένη θωράκιση του Z_{eff} σε σχέση

με ό,τι συμβαίνει στα λανθανίδια και τη μικρή σχετικά μείωση των ατομικών ακτίνων κατά μήκος μιας μεταβατικής σειράς (βλ. και Άσκηση 1.20). Συμπερασματικά, η «**συστολή στον τομέα d**» είναι πολύ μικρότερη της λανθανιδικής συστολής.



1.22 Κατατάξτε κατά σειρά αυξανόμενου μεγέθους τα χημικά είδη: V, Zr, Fe, Fe²⁺ και Fe³⁺.

Γνωρίζοντας τις γενικές τάσεις μεταβολής των ατομικών μεγεθών οριζόντια και κάθετα μέσα στον Π.Π. και τις θέσεις των δεδομένων στοιχείων στον Π.Π., εύκολα διαπιστώνουμε ότι $V > Fe$ (ίδια περίοδος, το V πριν από τον Fe), $Zr > V$ (το Zr πιο κάτω και αριστερά του V), $Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$ (τα ουδέτερα άτομα είναι μεγαλύτερα από τα κατιόντα και ένα δισθενές κατιόν είναι μεγαλύτερο από ένα τρισθενές για το ίδιο στοιχείο). Έτσι, η ζητούμενη σειρά είναι:
 $Fe^{3+} < Fe^{2+} < Fe < V < Zr$



1.23 Γιατί οι πυκνότητες των Μ.Μ. της 3ης σειράς είναι σχεδόν διπλάσιες από εκείνες των Μ.Μ. της 2ης σειράς;

Οι πυκνότητες των Μ.Μ. της 3ης σειράς είναι σχεδόν διπλάσιες από τις πυκνότητες των Μ.Μ. της 2ης σειράς [π.χ. $d(Mo) = 10,2 \text{ g/cm}^3$, $d(W) = 19,4 \text{ g/cm}^3$], αφού, για τον ίδιο όγκο (λόγω λανθανιδικής συστολής) τα άτομα των Μ.Μ. της 3ης σειράς έχουν σχεδόν διπλάσια μάζα από τα αντίστοιχα άτομα των Μ.Μ. της 2ης 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 ($7,15 \text{ g/cm}^3$).

Η πυκνότητα δίνεται από τη σχέση $d = m / V$. Το χρώμιο (Cr) έχει **μεγαλύτερη ατομική μάζα** από το βανάδιο (V), αλλά και **μικρότερη ατομική ακτίνα** (δηλαδή μικρότερο ατομικό όγκο). Επομένως, στον τύπο της πυκνότητας ο αριθμητής (m) είναι μεγαλύτερος και ο παρονομαστής (V) μικρότερος, σε σχέση με το βανάδιο. Αυτό δίνει μεγαλύτερη τιμή d για το χρώμιο.



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 ($7,14 \text{ g/cm}^3$).

Λόγω της λανθανιδικής συστολής, ο Hg έχει πολύ μικρότερη ατομική ακτίνα από αυτήν που περιμέναμε (περίπου 151 pm, όση και το Cd). Από το άλλο μέρος, έχει πολύ μεγαλύτερη μάζα από το Cd και συνεπώς η πυκνότητα, $d = m / V$, θα έχει πολύ υψηλή τιμή για τον Hg.

Από τον Zn προς το Cd, η αύξηση της πυκνότητας είναι κανονική: Το Cd έχει μεν μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από τον Zn, έχει όμως και πολύ μεγαλύτερη ατομική μάζα. Στη σχέση $d = m / V$ για το Cd, η αύξηση της μάζας είναι προφανώς μεγαλύτερη από την αύξηση του όγκου και έτσι συνολικά προκύπτει αύξηση της πυκνότητας d .



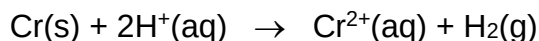
1.26 Πόσα kg ζυγίζουν 10 L: (α) νερού, (β) υδραργύρου, (γ) οσμίου;

Από τη σχέση $d = m / V$ προκύπτει ότι $m = d V$. Η πυκνότητα του νερού είναι $1,00 \text{ g/cm}^3$, του υδραργύρου $13,5 \text{ g/cm}^3$ και του οσμίου $22,5 \text{ g/cm}^3$ (Πίν. 1.1). Άρα, $10 \text{ L} (=10.000 \text{ cm}^3)$ νερού ζυγίζουν 10.000 g ή **10,0 kg**, 10 L υδραργύρου ζυγίζουν **135 kg** και 10 L οσμίου ζυγίζουν **225 kg**.



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

Ο οξειδωτικός παράγοντας του HCl(aq) είναι το ιόν H^+ (H_3O^+). Επειδή το δυναμικό οξείδωσης του χαλκού (E°) έχει αρνητική τιμή (Πίν. 1.2), η αντίδραση του υδροχλωρικού οξέος με τον χαλκό δεν είναι εφικτή. Το Cr έχει θετική τιμή E° και αντιδρά με υδροχλωρικό οξύ:



1.28 Ποιο από τα ακόλουθα άτομα που υποδεικνύονται από τις ηλεκτρονικές τους δομές έχει την υψηλότερη ενέργεια ιοντισμού; (α) $[\text{Kr}]4d^25s^2$, (β) $[\text{Kr}]4d^{10}$, (γ) $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, (δ) $[\text{Kr}]4d^55s^1$

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

(α) $[\text{Kr}]4d^25s^2$: Στοιχείο του τομέα d , Περίοδος 5, Ομάδα 4. Είναι το **ζιρκόνιο (Zr)**.

(β) $[\text{Kr}]4d^{10}$: Στοιχείο του τομέα d , Περίοδος 5, Ομάδα 10. Είναι το **παλλάδιο (Pd)**.

(γ) $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$: Στοιχείο του τομέα d , Περίοδος 5, Ομάδα 12. Είναι το **κάδμιο (Cd)**.

(δ) $[\text{Kr}]4d^55s^1$: Στοιχείο του τομέα d , Περίοδος 5, Ομάδα 6. Είναι το **μολυβδένιο (Mo)**.

Παρατηρούμε ότι όλα τα στοιχεία ανήκουν στην Περίοδο 5 (2η μεταβατική σειρά), στην οποία εμφανίζονται, από αριστερά προς τα δεξιά, ως εξής: Zr, Mo, Pd, Cd. Κατ' αυτή τη σειρά η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται, συνεπώς **το Cd θα έχει την υψηλότερη ενέργεια ιοντισμού**.

Από πίνακες, βρίσκουμε ότι οι ενέργειες ιοντισμού I_1 (σε kJ/mol) είναι 640, 684, 804, 868, αντίστοιχα.



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

Το δυναμικό οξείδωσης του Fe είναι $0,44 \text{ V}$. Τα μέταλλα του Πίνακα 2.1, Co, Ni και Cu έχουν δυναμικά οξείδωσης μικρότερα από $0,44 \text{ V}$. Άρα, τα ιόντα τους, **Co^{2+} , Ni^{2+} και Cu^{2+}** , μπορούν να οξειδώσουν τον Fe προς Fe^{2+} , αφού η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής θα δίνει $E^\circ_{\text{ολ.}} > 0$. Για παράδειγμα:



Προσθέτουμε τις δύο ημιαντιδράσεις κατά μέλη και έχουμε:



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

(α) **Υψηλό σημείο τήξεως** (το βολφράμιο έχει το υψηλότερο σημείο τήξεως από όλα τα φυσικά στοιχεία, 3410°C . Γι' αυτό, ενώ πυρακτώνεται κατά τη διέλευση του ρεύματος, δεν τήκεται).

(β) **Μέτρια ηλεκτρική αντίσταση**. (Μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση θα δυσκόλευε τη διέλευση του ρεύματος).

(γ) **Χαμηλή πτητικότητα**. (Μέτρια ή υψηλή πτητικότητα θα προκαλούσε ταχεία εξάχνωση του νήματος).



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.

Ομάδα 4: Ti (1668°C), Zr (1855°C), Hf (2233°C)

Ομάδα 6: Cr (1907°C), Mo (2623°C), W (3410°C)

Ομάδα 11: Cu (1085°C), Ag (962°C), Au (1064°C)

Ομάδα 12: Zn (420°C), Cd (321°C), Hg (-39°C)

Παρατηρούμε ότι για τις Ομάδες 4 και 6 έχουμε μια σημαντική **αύξηση των σ.τ.** από πάνω προς τα κάτω μέσα σε κάθε ομάδα. Αυτό φαίνεται καθαρά και στο Σχήμα 1.7. Στην Ομάδα 12, βλέπουμε μια **μείωση των σ.τ.** από πάνω προς τα κάτω, κάτι που χαρακτηρίζει τα μέταλλα των κυρίων ομάδων. Στην Ομάδα 11, διαφαίνεται επίσης μια **μείωση** των σ.τ. από πάνω προς τα κάτω, με εξαίρεση τον χρυσό που έχει σ.τ. μεγαλύτερο από αυτό του αργύρου. Να σημειώσουμε ότι τα μέταλλα των Ομάδων 11 και 12 δεν διαθέτουν κανένα (!) ασύζευκτο d ηλεκτρόνιο (βλ. θεωρία, Ενότητα 1.6).



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°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.

Το μυστήριο γιατί ο υδράργυρος είναι ένα υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και όχι ένα στερεό δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως. Μια εξήγηση προέρχεται από τη θεωρία της σχετικότητας του Einstein. Σύμφωνα με αυτήν, η μάζα ενός σωματιδίου αυξάνεται, όταν το σωματίδιο κινείται με ταχύτητες που πλησιάζουν την ταχύτητα του φωτός. Η μάζα του ηλεκτρονίου ($9,1094 \times 10^{-28} \text{ g}$), που βρίσκουμε σε πίνακες, είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου και δεν κάνουμε λάθος όταν χρησιμοποιούμε αυτή την τιμή σε προβλήματα, όπου το ηλεκτρόνιο κινείται με χαμηλές έως μεσαίες ταχύτητες. Όμως, σε άτομα μεγάλου ατομικού αριθμού, λόγω του υψηλού πυρηνικού φορτίου, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα αποκτούν υψηλές ταχύτητες και οι μάζες τους μεγαλώνουν.

Στο κυματομηχανικό μοντέλο, το φαινόμενο της σχετικότητας εκδηλώνεται περισσότερο στα s ηλεκτρόνια, επειδή αυτά έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθούν κοντά στον πυρήνα. Ελκυσόμενα ισχυρότερα, τα s ηλεκτρόνια αυξάνουν την ταχύτητα και τη μάζα τους, ταυτόχρονα όμως ελαττώνεται το μέγεθος και η ενέργεια των τροχιακών τους. Στον υδράργυρο,

η σχετικά σταθερή ηλεκτρονική δομή $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$, σταθεροποιείται ακόμα περισσότερο με την ταπείνωση της ενέργειας των τροχιακών των ηλεκτρονίων σθένους 6s. Έτσι, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων Hg, που οφείλονται κυρίως στα ηλεκτρόνια 6s, είναι πολύ ασθενείς για να στηρίξουν τη δομή ενός στερεού σε θερμοκρασία δωματίου. Ο υδράργυρος, συγκρινόμενος με τα ευγενή αέρια, των οποίων τα άτομα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, επίσης λόγω σταθερής ηλεκτρονικής δομής, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα ευγενές υγρό.

Η σχετικιστική συρρίκνωση των s τροχιακών επηρεάζει όλα τα βαριά μέταλλα, όμως στον υδράργυρο αποκτά τη μέγιστη τιμή της. Είναι πολύ πιθανόν, τέτοιες σημαντικές αποκλίσεις να δούμε και στα στοιχεία με $Z = 112$ (κοπερνίκιο) και 114 (φλερόβιο), όταν αυτά θα χαρακτηρισθούν.



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

$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, OsO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4VO_3 , $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$,
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, TiOBr_2 , $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$, $\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$, $\text{K}_2[\text{VO}(\text{NCS})_4]$

$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$: Η ένωση είναι ιοντική. Το νιτρικό ιόν, NO_3^- , έχει φορτίο -1 και επειδή έχουμε τρία νιτρικά ιόντα, το συνολικό αρνητικό φορτίο είναι -3 . Άρα, το κατιόν του σκανδίου πρέπει να φέρει φορτίο $+3$ (Sc^{3+}). Σε ένα μονατομικό ιόν, το φορτίο του αποτελεί ταυτόχρονα και τον αριθμό οξείδωσης (α.ο.) του στοιχείου.

OsO_4 : Το O έχει αριθμό οξείδωσης -2 και επομένως ο α.ο. του Os είναι $+8$.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Η ένωση είναι ιοντική αποτελούμενη από το ιόν του καλίου, K^+ , και το διχρωμικό ιόν, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Έστω x ο α.ο. του Cr. Επειδή το αλγεβρικό άθροισμα των α.ο. θα πρέπει να είναι ίσο με το φορτίο του ιόντος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, θα ισχύει: $2x + 7(-2) = -2$. Άρα, $x = +6$.

Με παρόμοιο τρόπο βρίσκουμε:

NH_4VO_3 : $x + 1 + 3(-2) = 0$. Άρα, $x = +5$ (Το $+1$ είναι το φορτίο του ιόντος NH_4^+).

$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$: $x + 5(0) = -1$. Άρα, $x = -1$ (Το 0 είναι το φορτίο του CO).

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: α.ο. Fe = 0

TiOBr_2 : α.ο. Ti = $+4$

$[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$: α.ο. Au = $+1$

$\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$: α.ο. Co = $+4$

$\text{K}_2[\text{VO}(\text{NCS})_4]$: Η ένωση είναι ιοντική αποτελούμενη από το ιόν του καλίου, K^+ , και το ανιόν, $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Το O έχει α.ο. -2 και το ιόν NCS^- έχει φορτίο -1 . Επομένως, αν x ο α.ο. του V, θα έχουμε: $x + (-2) + 4(-1) = -2$, δηλαδή $x = +4$.



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

Οι ηλεκτρονικές δομές των Μ.Μ. της 1ης σειράς έχουν τον γενικό τύπο $[\text{Ar}]3d^{1-10}4s^2$. Αναζητούμε ιόντα Μ.Μ. που θα έχουν εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^0$ ή $3d^{10}$. Αυτά είναι τα Sc^{3+} και Zn^{2+} , αντίστοιχα.



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

Το V ανήκει στην Ομάδα 5 και έχει συνήθεις αριθμούς οξείδωσης +2, +3, +4 και +5 (ανώτατος). Ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου στα οξείδια είναι -2. Άρα, οι τύποι των απλών οξειδίων του βαναδίου με α.ο. +2, +3, +4 και +5 είναι: **VO**, **V₂O₃**, **VO₂** και **V₂O₅**, αντίστοιχα.



1.36 Βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του M.M. στις ακόλουθες ενώσεις:

KVO₃, **Nb₂O₅**, **[Ag(CN)₂]⁻**, **[Ti(OH)₄]⁺**, **(NH₄)₂Cr₂O₇**,

Hg₂Cl₂, **HfO₂**, **Mo₄O₁₂**, **NH₄TcO₄**, **[Fe(CN)₆]⁴⁻**, **CsTi(SO₄)₂·12H₂O**

Ποια από αυτές τις ενώσεις δεν είναι δυνατόν να υπάρχει;

Ακολουθώντας τη μέθοδο του Παραδείγματος 1.8 και της Άσκησης 1.33, βρίσκουμε:

$$\text{KVO}_3 : +1 + x + 3(-2) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+5}$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 : 2x + 5(-2) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+5}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- : x + 2(-1) = -1, \text{ άρα } x = \mathbf{+1}$$

$$[\text{Ti}(\text{OH})_4]^+ : x + 4(-1) = +1, \text{ άρα } x = \mathbf{+5}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : +2 + 2x + 7(-2) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+6}$$

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 : 2x + 2(-1) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+1}$$

$$\text{HfO}_2 : x + 2(-2) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+4}$$

$$\text{Mo}_4\text{O}_{12} : 4x + 12(-2) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+6}$$

$$\text{NH}_4\text{TcO}_4 : +1 + x + 4(-2) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+7}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : x + 6(-1) = -4, \text{ άρα } x = \mathbf{+2}$$

$$\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} : +1 + x + 2(-2) = 0, \text{ άρα } x = \mathbf{+3}$$

Παρατηρούμε ότι στο ιόν **[Ti(OH)₄]⁺** το Ti εμφανίζεται με αριθμό οξείδωσης +5. Όμως, το Ti ανήκει στην Ομάδα 4 και συνεπώς έχει μέγιστο α.ο. το +4. Πιθανώς λοιπόν, **η ένωση [Ti(OH)₄]⁺ δεν υπάρχει.**



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

Ο α.ο. του οξυγόνου είναι -2 και επομένως το οξείδιο του ρουθηνίου(VIII) θα έχει τον τύπο **RuO₄**. Η ατομική μάζα του Ru είναι 101,07 amu και του O 15,999 amu. Δηλαδή, μια τυπική μονάδα RuO₄ έχει μάζα 101,07 amu + 4(15,999) amu = 165,066 amu. Άρα, η εκατοστιαία περιεκτικότητα του RuO₄ σε Ru είναι: 101,07 : 165,066 = 0,61230 ή **61,230%**.



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.

Ανυδρίτες οξέων είναι όξινα οξείδια, τα οποία με H₂O δίνουν τα αντίστοιχα οξέα. Το οξείδιο του χρωμίου(VI) έχει τον τύπο CrO₃, το οποίο διαλυόμενο στο νερό δίνει πολυχρωμικά οξέα του τύπου H₂Cr_nO_{3n+1}. Για n = 1 και 2, έχουμε τα γνωστά οξέα χρωμικό, H₂CrO₄, και διχρωμικό, H₂Cr₂O₇, αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις σχηματισμού των δύο οξέων μπορεί να αποδοθούν ως εξής:



Ο αριθμός οξείδωσης του Cr και στα δύο οξέα είναι **+6**, π.χ., +2 + x + 4(-2) = 0, άρα x = +6.



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;

Ο Cu έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Έτσι, οι ηλεκτρονικές δομές των δεδομένων ιόντων του είναι: $\text{Cu}^+ : [\text{Ar}]3d^{10}$, $\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}]3d^9$ και $\text{Cu}^{3+} : [\text{Ar}]3d^8$. Η δομή $[\text{Ar}]3d^{10}$ είναι ιδιαίτερα σταθερή, λόγω συμπληρωμένου d υποφλοιού. Άρα, **σταθερότερο είναι το ιόν Cu^+** .

Για ένα μέταλλο που εμφανίζει πολλές οξειδωτικές βαθμίδες, ισχυρότερα αναγωγική είναι αυτή με τον μικρότερο αριθμό οξείδωσης (Cu^+), επειδή σε αυτή τη βαθμίδα το μέταλλο μπορεί να εκχωρήσει ηλεκτρόνια, δηλαδή **να δράσει αναγωγικά**. Αντίθετα, το μέταλλο ευρισκόμενο στην ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα του, το μόνο που μπορεί να κάνει σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι να δεχθεί ηλεκτρόνια, δηλαδή **να δράσει οξειδωτικά** (Cu^{3+}).



1.40 Ποιο από τα μέταλλα τιτάνιο, βανάδιο, χρώμιο, μαγγάνιο και σίδηρος, είναι πιθανότερο να σχηματίζει (α) οξείδιο του τύπου MO_3 ; (β) χλωρίδιο του τύπου MCl_4 ; Να δοθεί εξήγηση.

(α) Στο MO_3 , το M έχει α.ο. +6. Από τα δεδομένα μέταλλα, σταθερές ενώσεις σε αυτή την οξειδωτική βαθμίδα, δίνουν τα στοιχεία της Ομάδας 6. Εδώ πρόκειται για το **χρώμιο** που σχηματίζει το γνωστό οξείδιο CrO_3 .

(β) Στο MCl_4 , το M έχει α.ο. +4. Αυτή η οξειδωτική βαθμίδα είναι πολύ συνηθισμένη για τα στοιχεία της Ομάδας 4 και επομένως η απάντηση είναι το **τιτάνιο** (TiCl_4).



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

Το Sc και ο Zn είναι τα μόνα M.M. της 1ης σειράς που εμφανίζουν έναν και μόνο αριθμό οξείδωσης, υπό συνθήκες συνθήκες, το Sc +3 και ο Zn +2. Το Sc^{3+} έχει την πολύ σταθερή ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]$ και ο Zn^{2+} τη σταθερή δομή $[\text{Ar}]3d^{10}$. Το Ti ανήκει στην Ομάδα 4 και οι συνηθισμένοι α.ο. είναι +2, +3 και +4, με ανώτατο και συνηθέστερο τον +4. Το Cr ανήκει στην Ομάδα 6, με ανώτατο και συνηθισμένο α.ο. τον +6. Συνηθισμένοι α.ο. του Cr είναι και οι +2, +3 και λιγότερο συνηθισμένοι οι +4 και +5. Άρα, η σωστή απάντηση είναι το **Cr**.



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

Κοιτάζοντας τα δυναμικά οξείδωσης (E°) των μετάλλων του Πίνακα 1.2, βλέπουμε ότι ο Cu έχει τη μικρότερη τιμή E° (−0,34 V). Αυτό σημαίνει ότι το ιόν **Cu^{2+}** μπορεί να οξειδώσει όλα τα M.M. της 1ης σειράς που έχουν τιμές $E^\circ > 0$. Π.χ.,



(Βλ. και Άσκηση 1.29)



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

Η ερμηνεία δίνεται εξετάζοντας τις ενέργειες ιοντισμού I_2 και I_3 των στοιχείων ^{26}Fe , ^{27}Co και ^{28}Ni (Σχ. 1.6). Η I_3 του **Fe είναι σημαντικά χαμηλότερη** από τις αντίστοιχες τιμές I_3 των Co και Ni. Αυτό σημαίνει ότι το ιόν Fe^{3+} σχηματίζεται ευκολότερα και τα ιόντα Co^{3+} και Ni^{3+} δυσκολότερα. Επιπλέον το ιόν Fe^{3+} ($[\text{Ar}]3d^5$) με ημισυμπληρωμένο τον υποφλοιό $3d$ δείχνει αυξημένη σταθερότητα. Οι ενέργειες ιοντισμού I_2 είναι περίπου οι ίδιες και για τα τρία στοιχεία.



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.

Οι υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες είναι σταθερότερες για τα Μ.Μ. της 2ης και 3ης σειράς. Αυτή η σταθερότητα των υψηλότερων οξειδωτικών βαθμίδων με αυξανόμενο ατομικό αριθμό μπορεί να αποδοθεί στο αυξανόμενο ατομικό μέγεθος και κατά συνέπεια και στο αυξανόμενο μέγεθος των $4d$ και $5d$ τροχιακών. Ο συγκεκριμένος παράγοντας κάνει τα d ηλεκτρόνια περισσότερο διαθέσιμα για συμμετοχή σε δεσμούς και σχηματισμό ενώσεων. Έτσι, η ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα για την ομάδα του χρωμίου, δηλαδή **η +6, είναι σταθερότερη για το Mo και το W**. Π.χ., οι ενώσεις MoF_6 , WF_6 . Αξίζει να σημειώσουμε ότι, συνήθως, τα Μ.Μ. εμφανίζουν τις ανώτατες οξειδωτικές τους βαθμίδες με τα πολύ ηλεκτραρνητικά στοιχεία φθόριο και οξυγόνο, όπως δείχνουν τα παραδείγματα V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 , MoF_6 , OsO_4 , PtF_6 κ.λπ. (βλ. Ενότητα 3.7, σκληρά οξέα και σκληρές βάσεις).



1.45 Ποιο οξοανιόν, το MnO_4^- ή το ReO_4^- περιμένετε να είναι ισχυρότερο οξειδωτικό; Εξηγήστε.

Το Mn και το Re είναι το πρώτο και το τρίτο μέλος της Ομάδας 7, αντίστοιχα. Στα Μ.Μ., και από πάνω προς τα κάτω, οι υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες γίνονται σταθερότερες (βλ. και Άσκηση 1.44). Μια σταθερή οξειδωτική βαθμίδα είναι λιγότερο «επιρρεπής» προς αντιδράσεις. Στα ανιόντα MnO_4^- και ReO_4^- , τα Mn και Re βρίσκονται στην ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα +7, η οποία είναι σταθερότερη για το Re. Επομένως, ευκολότερα θα αντιδρά το **MnO_4^-** και άρα αυτό θα είναι **ισχυρότερο οξειδωτικό**.



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.

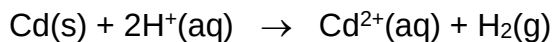
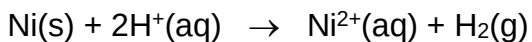
Από το όσμιο(VIII) είναι γνωστό το οξείδιο **OsO_4** . Όμως, το OsF_8 δεν υπάρχει, πιθανότατα επειδή ο χώρος γύρω από το άτομο Os, ενώ είναι αρκετός για 4 άτομα O, δεν είναι αρκετός για 8 άτομα F.



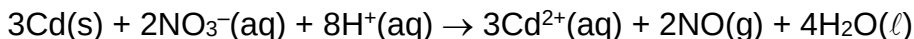
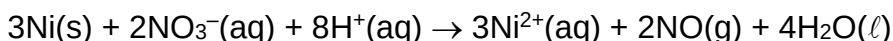
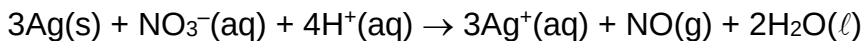
1.47 Γράψτε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις των παρακάτω μετάλλων με υδροχλωρικό και αραιό νιτρικό οξύ: Ag, Ni και Cd. Δίνονται τα κανονικά δυναμικά οξείδωσης των μετάλλων E° σε Volt: (α) Ag/Ag^+ (-0,80), (β) $(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+})$ (0,24), (γ) Cd/Cd^{2+} (0,40).

Τα μέταλλα που έχουν αρνητικές τιμές E° , όπως ο Cu και ο Ag, δεν αντιδρούν με υδροχλωρικό οξύ, στο οποίο οξειδωτικός παράγοντας είναι το H^+ ($E^\circ_{H_2/H^+} = 0$). Αντιδρούν όμως με HNO_3 , στο οποίο οξειδωτικός παράγοντας είναι το NO_3^- .

Με υδροχλωρικό οξύ λοιπόν έχουμε:

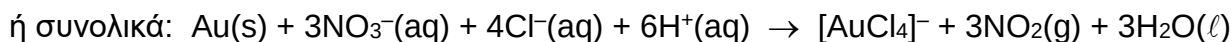
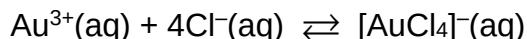
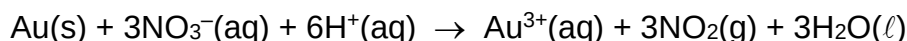


Με αραιό νιτρικό οξύ έχουμε τις χημικές εξισώσεις:



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.

Στο «βασιλικό ύδωρ» (aqua regia ή royal water), ο χρυσός, ενώ δεν διαλύεται μεμονωμένα σε πυκνό νιτρικό οξύ ή πυκνό υδροχλωρικό οξύ, διαλύεται σε μίγμα αυτών και σε γραμμομοριακή αναλογία 1 : 3. Αυτό επιτυγχάνεται διότι το κάθε συστατικό του μίγματος επενεργεί με διαφορετικό τρόπο: Το **νιτρικό οξύ** είναι ένα πολύ καλό οξειδωτικό και **οξειδώνει τον Au προς Au^{3+}** . Τα ιόντα χλωριδίου (Cl^-) από το υδροχλωρικό οξύ **σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα με τα ιόντα Au^{3+}** , απομακρύνοντας αυτά από την ισορροπία της αντίδρασης, οπότε η αντίδραση ωθείται προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier:



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

$TiCl_3$ / $Al(C_2H_5)_3$ Πολυμερισμός αιθυλενίου προς πολυαιθυλένιο (PE)

V_2O_5 Παρασκευή H_2SO_4 (μέθοδος επαφής)



Fe / Fe_2O_3 Παρασκευή αμμωνίας (μέθοδος Haber): $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$



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;

Τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων των Μ.Μ., στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα έχουν ηλεκτρονική δομή ευγενούς αερίου, όπως π.χ. το Sc^{3+} με δομή $[\text{Ar}]$, ή έχουν συμπληρωμένο τον υποφλοιό d , όπως π.χ. το ιόν Zn^{2+} με δομή $[\text{Ar}]3d^{10}$, θα είναι άχρωμα, επειδή δεν μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρονικά άλματα μεταξύ γειτονικών επιπέδων d τροχιακών με απορρόφηση ορατού φωτός. Τέτοια διαλύματα θα **απορροφούν στο υπεριώδες (UV)** που έχει υψηλότερη ενέργεια, δηλαδή σε μήκη κύματος αρκετά μικρότερα των 400 nm.



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

Παρατηρώντας τον έγχρωμο δίσκο (Σχ. 1.10), βλέπουμε ότι το απορροφούμενο φως (425 nm) εμπίπτει στην ιώδη περιοχή (στα όρια προς την κυανή περιοχή). Συνεπώς, το διάλυμα θα έχει το αντίστοιχο συμπληρωματικό χρώμα που είναι το κίτρινο (προς πορτοκαλί).



1.52 Το διάλυμα κάποιου μεταβατικού μεταλλοϊόντος βρέθηκε ότι απορροφά σε $\lambda = 500$ nm. Πόση είναι η τιμή της ΔE (Σχ. 1.11); Το λ αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρονικό άλμα μεταξύ επιπέδων των d τροχιακών ενός μεταλλοϊόντος με δομή d^1 . Ποιο είναι το χρώμα του διαλύματος;

Από τους γνωστούς τύπους $\Delta E = h\nu$ και $\nu = c/\lambda$, λαμβάνουμε $\Delta E = hc/\lambda$ (1). Οι τιμές των σταθερών h και c είναι: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ και $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Επίσης: $\lambda = 500 \text{ nm} = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}$. Άρα, με αντικατάσταση αυτών των τιμών στην Εξίσωση (1) προκύπτει:

$$\Delta E = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{5,00 \times 10^{-7} \text{ m}} = 3,98 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Παρατηρώντας τον έγχρωμο δίσκο (Σχ. 1.10), βλέπουμε ότι το απορροφούμενο φως (500 nm) εμπίπτει στην πράσινη περιοχή (στα όρια με την κυανή περιοχή). Συνεπώς, το διάλυμα θα έχει το αντίστοιχο συμπληρωματικό χρώμα που είναι το **ερυθρό** (προς πορτοκαλί).



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

Τόσο ο παραμαγνητισμός όσο και ο σιδηρομαγνητισμός προκαλούνται από την παρουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων στις διάφορες ουσίες. Εντός μαγνητικού πεδίου, οι στοιχειώδεις μαγνήτες από τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια των παραμαγνητικών ουσιών προσανατολίζονται προς την ίδια κατεύθυνση και έτσι εκδηλώνεται ο μαγνητισμός της ουσίας, ο οποίος όμως παύει να υπάρχει, όταν η ουσία απομακρυνθεί από το μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, σε μια σιδηρομαγνητική ουσία (π.χ., Fe, Co, Ni), έχουμε ολόκληρες περιοχές, μέσα στις οποίες οι στοιχειώδεις μαγνήτες έχουν τον ίδιο προσανατολισμό (περιοχές Weiss). Εντός μαγνητικού πεδίου, όλες οι περιοχές Weiss, προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση του πεδίου και η ουσία μαγνητίζεται και παραμένει, ως ένα βαθμό, μαγνητισμένη και εκτός πεδίου, δηλαδή γίνεται μόνιμος μαγνήτης. Από αυτή την περιγραφή προκύπτει ότι σιδηρομαγνητισμός είναι πολύ ισχυρότερος από τον παραμαγνητισμό.

Ο σιδηρομαγνητισμός δεν είναι τόσο συχνός μεταξύ των στοιχείων, διότι πέραν των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, θα πρέπει οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων να είναι τέτοιες, ώστε αυτά να μπορούν να διαταχθούν σε περιοχές (περιοχές Weiss). Αυτό το κρίσιμο κριτήριο ικανοποιούν μόνο τα στοιχεία Fe, Co και Ni, καθώς και ορισμένα κράματα (π.χ. Al-Cu-Mn, Bi-Mn κ.λπ.)



1.54 Η μαγνητική ροπή λόγω spin της ένωσης $K_2[MnBr_4]$ βρέθηκε πειραματικά ίση με 5,9 BM. Ποιος είναι ο αριθμός οξείδωσης του ιόντος του M.M. και πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει αυτό βάσει της μαγνητικής ροπής;

Ο αριθμός οξείδωσης του Mn έστω ότι είναι x . Θα ισχύει: $2(+1) + x + 4(-1) = 0$ και άρα $x = +2$. Η μαγνητική ροπή λόγω spin συνδέεται με τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων (n) μέσω της σχέσης $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$. Από τη σχέση αυτή λαμβάνουμε $\mu_s^2 = n(n+2)$. Με αντικατάσταση της τιμής της $\mu_s = 5,9$, προκύπτει η δευτεροβάθμια εξίσωση $5,9^2 = n^2 + 2n$ ή $n^2 + 2n - 34,8 = 0$. Η επίλυση αυτής της εξίσωσης (τριώνυμο) δίνει ως ρίζες τις τιμές $n = 5$ και -7 (απορρίπτεται). Άρα, το $K_2[MnBr_4]$ διαθέτει **5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια**.



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

Όλα είναι στοιχεία του τομέα d . Το V ανήκει στην Ομάδα 5 και στην Περίοδο 4, άρα η ηλεκτρονική του δομή είναι $[Ar]3d^34s^2$. Το V^{3+} θα έχει τη δομή $[Ar]3d^2$, δηλαδή θα διαθέτει 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια και η μαγνητική του ροπή λόγω spin θα είναι $\mu_s = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} = \mathbf{2,8 \text{ BM}}$. Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ότι το ιόν Fe^{2+} και τη δομή $[Ar]3d^6$ διαθέτει 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια και η μαγνητική του ροπή είναι $\sqrt{24} = \mathbf{4,9 \text{ BM}}$. Το ιόν Au^{3+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $5d^8$ και διαθέτει 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια, άρα, όπως το V^{3+} , έχει μαγνητική ροπή ίση με **2,8 BM**. Το Y^{3+} έχει τη δομή $[Kr]$ και είναι **διαμαγνητικό**. Το Mo^{2+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $4d^4$ και διαθέτει 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια, άρα, όπως ο Fe^{2+} , έχει μαγνητική ροπή ίση με **4,9 BM**.



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.

(α) Το Ni έχει ηλεκτρονική δομή $[Ar]3d^84s^2$ και ο Pt $[Xe]4f^{14}5d^96s^1$. Επειδή δεν έχουν συμπληρωμένους τους εξώτερους d υποφλοιούς είναι και τα δύο παραμαγνητικά μέταλλα. Το Pd έχει την ηλεκτρονική δομή $[Kr]4d^{10}$, δηλαδή ο $4d$ υποφλοιός είναι πλήρης. Άρα, δεν υπάρχει κανένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και το Pd είναι διαμαγνητικό.

(β) Άτομα με άρτιο ατομικό αριθμό μπορεί να έχουν όλα τα ηλεκτρόνια τους συζευγμένα, όπως συμβαίνει με το Pd, μπορεί όμως κάποια να είναι ασύζευκτα, όπως π.χ. το άτομο του ^{28}Ni , το οποίο στον $3d$ υποφλοιό έχει 6 ηλεκτρόνια σε ζεύγη και δύο ασύζευκτα (λόγω του κανόνα του

Hund). Αλλά και το άτομο ^{78}Pt διαθέτει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ένα στον υποφλοιό $5d$ και ένα στον υποφλοιό $6s$. Στον Π.Π., έχουμε δεκάδες τέτοια παραδείγματα ατόμων με άρτιο ατομικό αριθμό τα οποία είναι παραμαγνητικά (π.χ. C, O, Si, S, Fe κ.λπ.) ή διαμαγνητικά (π.χ. Be, Ca, Zn, Hg, ευγενή αέρια, κ.λπ.)

Άτομα με περιττό ατομικό αριθμό έχουν και περιττό αριθμό ηλεκτρονίων, που σημαίνει ότι πάντοτε ένα τουλάχιστον ηλεκτρόνιο θα μένει ασύζευκτο (π.χ. N, F, Na, V, Mn, Cu κ.λπ.) Αυτά τα άτομα θα είναι **πάντοτε παραμαγνητικά**.



2 Μεταλλουργία – Η χημεία τριών μεταβατικών μετάλλων

2.1 Δώστε τον ορισμό για ορυκτό, πέτρωμα και μέταλλευμα. Ξεχωρίστε ποια από τα ακόλουθα είναι ορυκτά, πετρώματα ή μεταλλεύματα: αιματίτης, βωξίτης, γρανίτης, λευκόλιθος, μάρμαρο, περοβσκίτης, σιδηρίτης, σφαλερίτης, χαλαζίας, χαλκοσίνης, ψαμμίτης, δολομίτης. (Για ορισμένα εξ αυτών θα χρειαστεί να ανατρέξετε σε σχετική βιβλιογραφία ή στο διαδίκτυο).

Πέτρωμα είναι ένα συσσωμάτωμα ενός ή περισσότερων ορυκτών που καταλαμβάνει μεγάλο τμήμα του στερεού φλοιού της Γης (της λιθόσφαιρας). **Ορυκτό** είναι μια ανόργανη στερεά ουσία ή ένα στερεό διάλυμα που απαντάται στη φύση και έχει καθορισμένη κρυσταλλική δομή. **Μετάλλευμα** είναι ένα πέτρωμα ή ένα ορυκτό, από το οποίο μπορεί να παραχθεί οικονομικά ένα μέταλλο ή αμέταλλο.

Από τα δεδομένα στερεά, πετρώματα είναι ο γρανίτης, ο λευκόλιθος, το μάρμαρο ο ψαμμίτης (ιζηματογενές πέτρωμα) και ο δολομίτης. Ορυκτά είναι περοβσκίτης (πιτανικό ασβέστιο, CaTiO_3), ο σιδηρίτης (FeCO_3), ο σφαλερίτης (ZnS), ο χαλαζίας (SiO_2) και ο χαλκοσίνης (Cu_2S).

Μετάλλευμα είναι ο αιματίτης που περιέχει 40-65% Fe_3O_3 και χρησιμεύει στην παραγωγή σιδήρου και ο βωξίτης, αποτελούμενος κυρίως από $\text{Al}(\text{OH})_3$ και $\text{AlO}(\text{OH})$. Από τον βωξίτη λαμβάνουμε το αργίλιο.



2.2 Μεταξύ των 20 πλέον διαδεδομένων στοιχείων στον στερεό φλοιό της Γης υπάρχουν 5 M.M. Βρείτε από σχετική βιβλιογραφία ποια είναι αυτά τα μέταλλα κατά σειρά αφθονίας.

Τα 20 πλέον διαδεδομένα στοιχεία στον στερεό φλοιό της Γης είναι κατά σειρά αφθονίας (με έντονη γραφή τα 5 M.M.):

O, Si, Al, **Fe**, Ca, Na, Mg, K, **Ti**, H, P, **Mn**, F, Ba, C, Sr, S, **Zr**, **V**, Cl



2.3 Γράψτε τους τύπους των τεσσάρων ανιόντων που απαντούν συνήθως ενωμένα με κατίοντα μεταβατικών μετάλλων σε ορυκτά. Δώστε ένα παράδειγμα ορυκτού για κάθε περίπτωση. Ποιο ανιόν απαντά συχνότερα;

Τα ορυκτά, ως σουλφίδια, περιέχουν το ανιόν σουλφιδίου, S^{2-} , ως οξείδια περιέχουν το ανιόν οξειδίου, O^{2-} , ως φωσφορικά περιέχουν το φωσφορικό ανιόν, PO_4^{3-} , και ως πυριτικά περιέχουν πυριτικά ανιόντα, όπως SiO_4^{4-} , SiO_3^{2-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ κ.λπ.

Παραδείγματα:

Σουλφίδια: CuFeS_2 (χαλκοπυρίτης), ZnS (σφαλερίτης), MoS_2 (μολυβδενίτης)

Οξείδια: Fe_2O_3 (αιματίτης), Fe_3O_4 (μαγνητίτης), TiO_2 (ρουτίλιο)

Φωσφορικά: LaPO_4 (στο ορυκτό μοναζίτης, μαζί με CePO_4 και NdPO_4)

Πυριτικά: $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (θορτβεϊτίτης), ZrSiO_4 (ζirkονίτης)

Συχνότερα απαντά το ιόν οξειδίου (O^{2-}).



2.4 Ποια είναι τα βασικά στάδια παραγωγής μετάλλου από μετάλλευμά του; Τι επιτυγχάνεται με το καθένα από αυτά;

- ♦ **Προκαρκτική κατεργασία:** αποσκοπεί στον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος σε ένωση του μετάλλου (π.χ. οξείδιο, σουλφίδιο κ.λπ.), με απομάκρυνση του άχρηστου (ή στείρου) υλικού.
- ♦ **Εξαγωγή του μετάλλου** από την ένωση που ελήφθη στο προηγούμενο στάδιο. Αυτή επιτυγχάνεται με χημική ή ηλεκτρολυτική αναγωγή του μεταλλοϊόντος και αποσκοπεί στην παραλαβή του ελεύθερου μετάλλου.
- ♦ **Καθαρισμός του μετάλλου** με απόσταξη ή χημική επεξεργασία ή ηλεκτρολυτικά. Αποσκοπεί στην απομάκρυνση και των τελευταίων προσμίξεων και την λήψη πολύ καθαρού μετάλλου.



2.5 Επιλέξτε τη σωστή απάντηση:

Η φρύξη χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την:

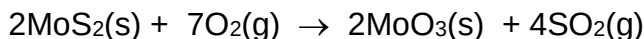
(α) Απομάκρυνση των προσμίξεων από το μέταλλο με τη μορφή σκουριάς.

(β) Διάσπαση του ορυκτού του μετάλλου και την παραλαβή του μετάλλου.

(γ) Μετατροπή του σουλφιδίου του μετάλλου σε οξείδιο.

Δώστε ένα παράδειγμα φρύξης ορυκτού.

Η σωστή απάντηση είναι η (γ). Από τα σουλφιδικά μεταλλεύματα δεν μπορεί να ληφθεί απευθείας το μέταλλο με αναγωγή και γι' αυτό υποβάλλονται σε φρύξη, προκειμένου να μετατραπούν σε οξειδία, τα οποία ανάγονται ευκολότερα. Παράδειγμα η φρύξη του ορυκτού μολυβδενίτης (MoS_2), από το οποίο λαμβάνεται το μολυβδένιο:



2.6 Αναφέρετε τρία M.M. που υπάρχουν στη φύση ως οξείδια και τρία που απαντούν ως αυτοφυή.

Οξείδια: Ti ως TiO_2 (ρουτίλιο), Mn ως MnO_2 (πυρολουσίτης), Fe ως Fe_2O_3 (αιματίτης), Zr ως ZrO_2 (βαδδελεΐτης).

Αυτοφυή: Au (χρυσός), Pd (παλλάδιο), Pt (λευκόχρυσος)



2.7 Ποια από τα ακόλουθα M.M. είναι πιθανότερο να απαντούν στη φύση ως οξείδια, ως σουλφίδια και ως αυτοφυή; Cu, Zr, Pd, V, Rh

Ο Cu βρίσκεται δεξιά στον τομέα *d* και πιθανώς απαντά στη φύση ως σουλφίδιο (π.χ. Cu_2S). Το Zr βρίσκεται αριστερά στον τομέα *d* και πιθανώς απαντά στη φύση ως οξείδιο (π.χ. ZrO_2). Το Pd ανήκει στα μέταλλα της λεγόμενης ομάδας του λευκοχρύσου και απαντά ως **αυτοφυές**. Το V βρίσκεται αριστερά στον τομέα *d* και πιθανώς απαντά στη φύση ως **οξείδιο** (βαναδικά άλατα).

Το Rh ανήκει στα μέταλλα της λεγόμενης ομάδας του λευκοχρύσου και απαντά ως **αυτοφυές**.



2.8 (α) Δώστε τα ονόματα των ακολούθων ορυκτών: MnO_2 , Cu_2S , ZnS , TiO_2 , Fe_3O_4 . (β) Γράψτε τους χημικούς τύπους των ορυκτών λειμωνίτης, μαλαχίτης, χαλκοπυρίτης, σιδηροπυρίτης, αιματίτης.

(α) MnO_2 (πυρολουσίτης), Cu_2S (χαλκοσίνης), ZnS (σφαλερίτης), TiO_2 (ρουτίλιο), Fe_3O_4 (μαγνητίτης).

(β) Λειμωνίτης $[\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, μαλαχίτης $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), σιδηροπυρίτης (FeS_2), αιματίτης (Fe_2O_3)



2.9 Εξηγήστε γιατί πολλά από τα Μ.Μ. που βρίσκονται στην αρχή κάθε μεταβατικής σειράς απαντούν στη φύση ως οξείδια, ενώ τα ευρισκόμενα στο τέλος κάθε σειράς απαντούν ως σουλφίδια;

Στην αρχή κάθε μεταβατικής σειράς βρίσκονται τα λιγότερο ηλεκτραρνητικά (πιο ηλεκτροθετικά) Μ.Μ. τα οποία, φυσικά, τείνουν να σχηματίζουν ενώσεις χάνοντας ηλεκτρόνια προς πολύ ηλεκτραρνητικά αμέταλλα, όπως το οξυγόνο. Αυτό συνεπάγεται σχηματισμό οξειδίων.

Αντίθετα, στο τέλος κάθε μεταβατικής σειράς βρίσκονται τα περισσότερο ηλεκτραρνητικά Μ.Μ. τα οποία, φυσικά, τείνουν να σχηματίζουν ενώσεις με αρκετό ποσοστό ομοιοπολικού χαρακτήρα, συνδεόμενα με λιγότερο ηλεκτραρνητικά αμέταλλα, όπως το θείο.

Εξήγηση μπορεί να δοθεί και βάσει της θεωρίας περί σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων: Τα μεταλλοϊόντα στην αρχή κάθε σειράς (Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) ανήκουν στα σκληρά οξέα και ενώνονται με τη σκληρή βάση O^{2-} προς οξείδια, ενώ τα κατιόντα προς το τέλος μιας μεταβατικής σειράς (Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+}) χαρακτηρίζονται ως μαλακά οξέα και ενώνονται με τη μαλακή βάση S^{2-} προς σουλφίδια.



2.10 Ποιος είναι ο σκοπός της φρύξης μεταλλεύματος σουλφιδίου του ψευδαργύρου;

Ο σκοπός της φρύξης, π.χ. του μεταλλεύματος ZnS , είναι η μετατροπή του σε οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), προκειμένου αυτό, στη συνέχεια, να αναχθεί εύκολα και φθηνά με κωκ προς μεταλλικό ψευδάργυρο:



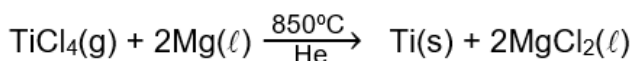
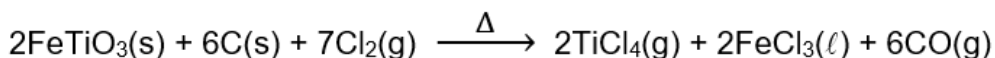
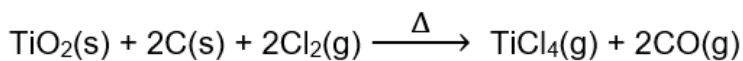
Η απευθείας αναγωγή των σουλφιδίων των μετάλλων προς μέταλλο δεν είναι εφικτή.



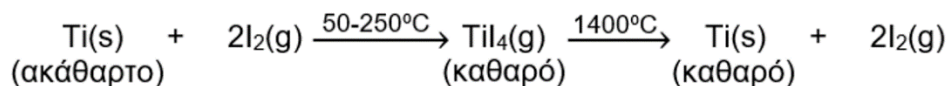
2.11 Ποια είναι τα βασικά στάδια στην παραγωγή ενός καθαρού μετάλλου από μια φυσική πηγή; Εξηγήστε κάθε στάδιο χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την παραγωγή τιτανίου.

Προκαρκτική κατεργασία: αποσκοπεί στον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος σε ρουτίλιο (TiO_2) ή ιλμενίτη (FeTiO_3).

Εξαγωγή του μετάλλου από το ρουτίλιο ή τον ιλμενίτη, μέσω σχηματισμού TiCl_4 , το οποίο αφού καθαριστεί με απόσταξη, ανάγεται από υγρό μαγνήσιο προς μεταλλικό τιτάνιο κατά τη μέθοδο Kroll:



Καθαρισμός του μετάλλου με ηλεκτρόλυση TiCl_4 σε τήγμα αλκαλιμετάλλου (οπότε στην κάθοδο αποτίθεται καθαρό Ti) ή με θερμική διάσπαση καθαρού TiI_4 κατά τη μέθοδο van Arkel–de Boer:



2.12 Περιγράψτε τη μέθοδο της επίπλευσης για τον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος σουλφιδίου και εξηγήστε γιατί αυτή η μέθοδος δεν ενδείκνυται για τον εμπλουτισμό μεταλλεύματος οξειδίου.

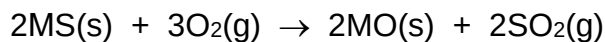
Η μέθοδος της επίπλευσης εκμεταλλεύεται τις διαφορές της ικανότητας ειδικών λαδιών και του νερού να διαβρέχουν τις επιφάνειες του μεταλλεύματος και του στείρου υλικού, αντίστοιχα. Το στείρο υλικό που περιέχει ιοντικά πυριτικά άλατα είναι υδρόφιλο, με αποτέλεσμα να διαβρέχεται από τα πολικά μόρια του νερού και να καταβυθίζεται στον πυθμένα της δεξαμενής. Τα σωματίδια του μεταλλεύματος, τα οποία περιέχουν το λιγότερα πολικό μεταλλικό σουλφίδιο είναι υδρόφοβα, οπότε καλύπτονται από το λάδι και έλκονται από τις φυσαλίδες αέρα που έχει δημιουργήσει το αφριστικό μέσο. Έτσι, τα σωματίδια του μεταλλεύματος με το μεταλλικό σουλφίδιο ανέρχονται στην επιφάνεια της δεξαμενής και απομακρύνονται.

Η μέθοδος αυτή δεν ενδείκνυται για τον εμπλουτισμό μεταλλεύματος οξειδίου, επειδή τα οξείδια είναι πολύ πολικά και θα διαβρέχονται από το νερό, όπως το στείρο υλικό, οπότε θα καταβυθίζονται μαζί με αυτό.



2.13 Αν 1,164 g σουλφιδίου ενός μετάλλου υποστεί φρύξη στον αέρα, σχηματίζονται 0,972 g οξειδίου του μετάλλου. Αν ο αριθμός οξειδωσης του μετάλλου είναι +2, υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα του μετάλλου. Ποιος είναι ο πραγματικός τύπος του σουλφιδίου;

Εφόσον ο α.ο. του μετάλλου είναι +2, ο γενικός τύπος του σουλφιδίου θα είναι MS και του οξειδίου θα είναι MO . Η ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση της φρύξης του MS είναι:



Η αναλογία $\text{MS} : \text{MO}$ είναι 1 : 1. Οι ατομικές μάζες του S και του O είναι 32,066 amu και 15,999 amu, αντίστοιχα. Αν x είναι η ατομική μάζα του M, τότε η τυπική μάζα του MS θα είναι $x + 32,066$ amu και του MO θα είναι $x + 15,999$ amu. Από τη χημική εξίσωση προκύπτει:

$$\begin{array}{ll} x + 32,066 \text{ g MS} & \text{δίνουν } x + 15,999 \text{ g MO και} \\ 1,164 \text{ g MS} & \text{δίνουν } 0,972 \text{ g MO} \end{array}$$

Έτσι, σχηματίζεται η αναλογία

$$\frac{x + 32,066}{1,164} = \frac{x + 15,999}{0,972}$$

Αυτή είναι μια εξίσωση πρώτου βαθμού η οποία λύνεται εύκολα ως προς x και δίνει $x = 65,4$. Άρα, η γραμμομοριακή μάζα του μετάλλου M είναι **65,4 g/mol** και από τον Π.Π. προκύπτει ότι το M είναι ο ψευδάργυρος. Το σουλφίδιο είναι το **ZnS** (σφαλερίτης).



2.14 Καθαρός σίδηρος παρασκευάζεται για ειδικούς σκοπούς με καταβύθιση οξειδίου του σιδήρου(III) και αναγωγή του ξηρού οξειδίου με αέριο υδρογόνο. Γράψτε την ισοσταθμισμένη εξίσωση γι' αυτή την αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου(III). Πόσα χιλιόγραμμα σιδήρου μπορούν να παραχθούν από 2,00 kg υδρογόνου, H_2 , όταν ανάγεται οξείδιο του σιδήρου(III);

Η ζητούμενη χημική εξίσωση είναι: $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(g)$

Σύμφωνα με αυτή την αντίδραση, για την παραγωγή 2 mol Fe απαιτούνται 3 mol H_2 . Χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες γραμμομοριακές μάζες λαμβάνουμε:

$$2 \times 10^3 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2,016 \text{ g } H_2} \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{3 \text{ mol } H_2} \times \frac{55,85 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = 3,69 \times 10^4 \text{ g Fe} = \mathbf{36,9 \text{ kg Fe}}$$



2.15 Βιομηχανικά, το μαγγάνιο λαμβάνεται από το μέταλλεμά του, τον πυρολουσίτη, MnO_2 . Σε μικρό ποσοστό, μεταλλικό μαγγάνιο παρασκευάζεται από MnO_2 μέσω αναγωγής με μεταλλικό αργίλιο. Γράψτε την ισοσταθμισμένη εξίσωση γι' αυτή την αναγωγή. Πόσα kg μαγγανίου μπορούν να παραχθούν από 1,00 kg αργιλίου κατά την αναγωγή οξειδίου του μαγγανίου(IV);

Η ζητούμενη χημική εξίσωση είναι: $3MnO_2(s) + 4Al(s) \rightarrow 3Mn(s) + 2Al_2O_3(s)$

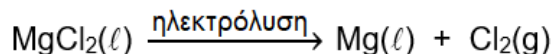
Σύμφωνα με αυτή την αντίδραση, για την παραγωγή 3 mol Mn απαιτούνται 4 mol Al. Χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες γραμμομοριακές μάζες λαμβάνουμε:

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



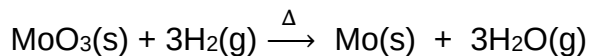
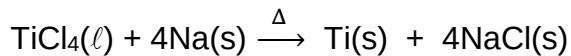
2.16 Περιγράψτε με παραδείγματα την ηλεκτρολυτική και χημική αναγωγή που εφαρμόζονται για την εξαγωγή μετάλλων από τις ενώσεις τους; Σε ποιο ηλεκτρόδιο ελευθερώνεται το μέταλλο κατά την ηλεκτρολυτική αναγωγή;

Με ηλεκτρόλυση, κατά τη μέθοδο Downs, παράγονται συνήθως τα πολύ δραστικά μέταλλα (αλκαλιμέταλλα, αλκαλικές γαίες). Για παράδειγμα, το Mg παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση τήγματος $MgCl_2(\ell)$:

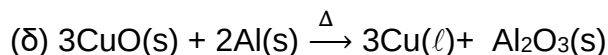
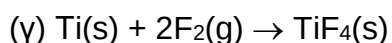
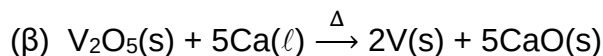
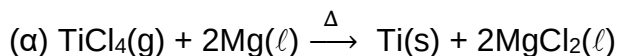
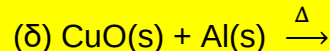
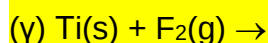
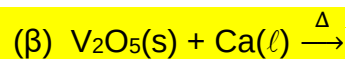
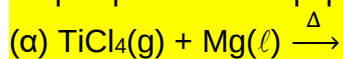


Το Mg αποτίθεται στην κάθοδο και το αέριο Cl_2 ελευθερώνεται στην άνοδο.

Παραδείγματα χημικής αναγωγής:



2.17 Συμπληρώστε και ισοσταθμίστε τις ακόλουθες αντιδράσεις. Σε ποιο μεταλλουργικό στάδιο θα μπορούσαν να εφαρμοστούν αυτές οι αντιδράσεις;



Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να εφαρμοστούν στο δεύτερο στάδιο μεταλλουργίας, το οποίο αφορά στην **αναγωγή των μεταλλικών ενώσεων**, που απομονώσαμε κατά την προκαταρκτική κατεργασία, προς ελεύθερα μέταλλα.



2.18 Περιγράψτε τη μέθοδο της τηγμένης ζώνης που εφαρμόζεται στον καθαρισμό των μετάλλων. Σε ποιο φυσικοχημικό φαινόμενο στηρίζεται αυτή η μέθοδος;

Κατ' αυτή τη μέθοδο, μια προς καθαρισμό μεταλλική ράβδος που περιέχει λίγες ακαθαρσίες, περιβάλλεται από ένα ηλεκτρικό θερμαντικό πηνίο, το οποίο, κινούμενο αργά κατά μήκος της ράβδου, τήκει το μέταλλο (Σχ. 2.5). Οι περισσότερες ακαθαρσίες διαλύονται στο τηγμένο μέταλλο. Καθώς το πηνίο θέρμανσης προχωρεί, η μεταλλική ράβδος ψύχεται και το καθαρό μέταλλο κρυσταλλώνεται, αφήνοντας τις ακαθαρσίες στο τμήμα του τηγμένου μετάλλου που βρίσκεται ακόμα μέσα στο πηνίο θέρμανσης. [Αυτό είναι ακριβώς ανάλογο με την κατάψυξη του θαλασσινού νερού, όπου το στερεό (πάγος) που αποχωρίζεται είναι ως επί το πλείστον καθαρό νερό-διαλύτης.] Στην τηγμένη ζώνη, το υγρό μέταλλο δρα ως διαλύτης και οι ακαθαρσίες ως διαλυμένες ουσίες. Όταν η τηγμένη ζώνη που συμπαρασύρει τις ακαθαρσίες φθάνει στο άκρο της ράβδου, αφήνεται να ψυχθεί και στη συνέχεια κόβεται και απομακρύνεται μαζί με τις ακαθαρσίες. Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία πολλές φορές, επιτυγχάνουμε ώστε το μέταλλο να έχει καθαρότητα μεγαλύτερη από 99,99% (βλ. Σχ. 2.5).

Η μέθοδος στηρίζεται στο ότι οι ακαθαρσίες (προσμίξεις) συγκεντρώνονται στην τηγμένη (υγρή) ζώνη επειδή δεν ταιριάζουν στο κρυσταλλικό πλέγμα και δεν μπορούν να αποτελέσουν μέρος αυτού κατά την κρυστάλλωση του στερεού που επέρχεται με την ψύξη του, καθώς το πηνίο απομακρύνεται.



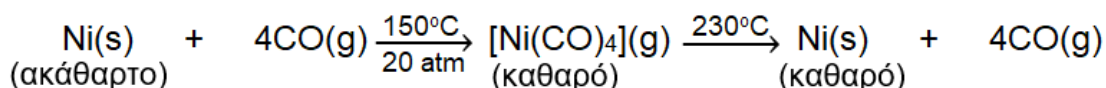
2.19 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις νομίζετε ότι χρειάζονται ηλεκτρόλυση για να δώσουν το ελεύθερο μέταλλο; (α) Fe_2O_3 , (β) Al_2O_3 , (γ) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, (δ) Ag_2S , (ε) MgSO_4 . Εξηγήστε.

Για τη λήψη του ελεύθερου μετάλλου M από μια ένωσή του, απαιτείται ηλεκτρόλυση όταν το M είναι πολύ ηλεκτροθετικό (δραστικό), όπως είναι τα αλκαλιμέταλλα, οι αλκαλικές γαίες και το αργίλιο. Συνεπώς, από τις παραπάνω πέντε ενώσεις, ηλεκτρόλυση χρειάζονται το **Al₂O₃** (για να δώσει Al) και το **MgSO₄** (για να δώσει Mg). Οι υπόλοιπες, μπορούν να αναχθούν χημικά με C, H₂, Al κ.λπ. Το Ag₂S θα δώσει άμεσα μεταλλικό Ag κατά τη φρύξη.



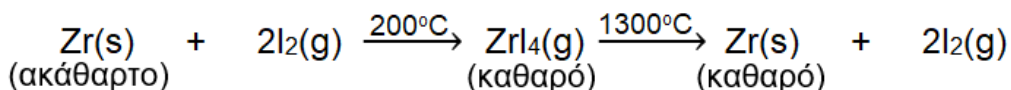
2.20 Εξηγήστε, με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων, τη μέθοδο Mond καθαρισμού του Ni.

Η μέθοδος Mond στηρίζεται στον σχηματισμό μεταλλοκαρβονυλίου με το προς καθαρισμό μέταλλο, το οποίο είναι πτητικό και διαχωρίζεται με απόσταξη από τις προσμίξεις. Στη συνέχεια, διασπάται, σε λίγο υψηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία σχηματισμού του, προς καθαρό μέταλλο και CO. Ο καθαρισμός του νικελίου κατά τη μέθοδο Mond περιγράφεται από τις εξισώσεις:



2.21 Πώς καθαρίζεται το ζirkόνιο κατά τη μέθοδο van Arkel–de Boer; Πού στηρίζεται η μέθοδος;

Η μέθοδος των van Arkel-de Boer, είναι ανάλογη της μεθόδου Mond. Και εδώ χρησιμοποιούμε ένα αντιδραστήριο το οποίο αντιδρά κατά προτίμηση με το προς καθαρισμό μέταλλο (M) και όχι με κάποια από τις προσμίξεις που το συνοδεύουν. Η ένωση που σχηματίζει, π.χ. το ιώδιο με το μέταλλο, διασπάται στη συνέχεια, σε κάποια υψηλότερη θερμοκρασία, και επειδή αυτή η ένωση είναι καθαρή, καθαρά θα είναι και τα προϊόντα διάσπασής της, ένα από τα οποία είναι το M. Παράδειγμα ο καθαρισμός του τιτανίου, του αφνίου και του ζirkονίου:



2.22 Τι είναι κράμα; Τι επιδιώκουμε με την κατασκευή κραμάτων; Δώστε τρία παραδείγματα γνωστών κραμάτων.

Κράμα είναι ένα στερεό διάλυμα είτε δύο ή περισσότερων μετάλλων, είτε ενός μετάλλου ή μετάλλων με ένα ή περισσότερα αμέταλλα. Με την κατασκευή κραμάτων επιδιώκουμε να αποκτήσουν τα μέταλλα ιδιότητες προσαρμοσμένες στις εκάστοτε ανάγκες μας και στις απαιτήσεις της σύγχρονης τεχνολογίας, όπως π.χ. να μην οξειδώνονται εύκολα, να τήκονται σε χαμηλότερες ή υψηλότερες θερμοκρασίες από τα καθαρά μέταλλα, να μην προσβάλλονται από χημικά αντιδραστήρια κ.λπ.

Παραδείγματα γνωστών κραμάτων: **ανοξείδωτος χάλυβας** (Fe-Cr-C), **ορείχαλκος** (Cu-Zn), **μπρούντζος** (Cu-Sn), κράμα συγκόλλησης (Pb-Sn), κράμα Nichrome (Ni-Cr), ντουραλουμίνιο (duralumin, Al-Cu-Mn-Mg).



2.23 Ποια μέταλλα χρησιμοποιούνται συνήθως στη νομισματοκοπία; Ποια μέταλλα συμμετέχουν στα κέρματα των κερμάτων του ενός και των δύο ευρώ; Βρείτε από σχετικές πηγές τα μέταλλα που συμμετέχουν στα κέρματα των κερμάτων του ενός, των δύο και των πέντε λεπτών του ευρώ, καθώς και των 10, 20 και 50 λεπτών.

Στη νομισματοκοπία χρησιμοποιούνται συνήθως τα μέταλλα χαλκός (Cu), νικέλιο (Ni), ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (ως χάλυβας, Fe+C) και αργίλιο (Al),

Στα δίχρωμα κέρματα του ενός και των δύο ευρώ συμμετέχουν δύο κράματα: το κράμα με το ασημί χρώμα (Cu 75%, Ni 25%, ίχνη Mn) και το κράμα με το χρυσαφί χρώμα (Cu 75%, Ni 20%, Zn 5%).

Τα κέρματα του ενός, των δύο και των πέντε λεπτών του ευρώ είναι από χάλυβα καλυμμένο με χαλκό (copper covered steel), ενώ τα κέρματα των 10, των 20 και των 50 λεπτών είναι κατασκευασμένα από σκανδιναβικό χρυσό (Nordic gold, 89%Cu, 5%Al, 5%Zn και 1%Sn).



2.24 Δώστε τα συστηματικά ονόματα των ορυκτών: ρουτίλιο, σφαλερίτης, πυρολουσίτης, αιματίτης και χαλκοπυρίτης.

ρουτίλιο, TiO_2 = οξείδιο του τιτανίου(IV)

σφαλερίτης, ZnS = σουλφίδιο του ψευδαργύρου

πυρολουσίτης, MnO_2 = οξείδιο του μαγγανίου(IV)

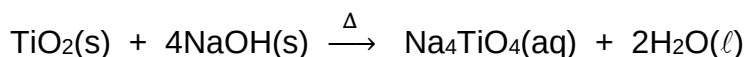
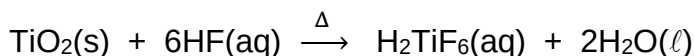
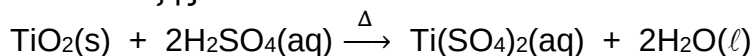
αιματίτης, Fe_2O_3 = οξείδιο του σιδήρου(III)

χαλκοπυρίτης, CuFeS_2 : Μια τυπική μονάδα CuFeS_2 αποτελείται από ένα κατιόν Cu^+ ένα κατιόν Fe^{3+} και δύο ανιόντα S^{2-} . Επομένως, το συστηματικό του όνομα θα είναι σουλφίδιο του χαλκού(I) σιδήρου(III).



2.25 Διατυπώστε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις του ρουτιλίου: (α) με θερμό και πυκνό θειικό οξύ, (β) με υδροφθορικό οξύ και (γ) με υδροξείδιο του νατρίου (σύντηξη).

Ρουτίλιο είναι το οξείδιο του τιτανίου(IV), TiO_2 . Οι αντιδράσεις του με τα δεδομένα αντιδραστήρια είναι οι εξής:



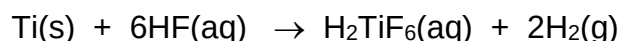
2.26 Σε μεταλλουργικές διαδικασίες, όταν απαιτείται αδρανής ατμόσφαιρα, χρησιμοποιείται συνήθως αέριο άζωτο. Όμως, κατά την αναγωγή του TiCl_4 με Mg, χρησιμοποιείται αέριο ήλιο. Εξηγήστε γιατί το άζωτο είναι εν προκειμένω ακατάλληλο.

Γενικά, η αδρανής ατμόσφαιρα χρησιμοποιείται για τον αποκλεισμό του αέρα προς αποτροπή ανεπιθύμητων αντιδράσεων των αντιδρώντων ή των προϊόντων, κυρίως με το O₂, το CO₂ ή τους υδατμούς που περιέχει ο αέρας. Το άζωτο (N₂) είναι σχετικά αδρανές και χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας, όταν το επιτρέπουν οι συνθήκες της αντίδρασης. Όμως, η αναγωγή του TiCl₄ με Mg σε αδρανή ατμόσφαιρα, λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία, οπότε αν ως αδρανές αέριο χρησιμοποιηθεί το N₂, αυτό θα αντιδράσει με το προϊόν Ti προς TiN (νιτρίδιο του τιτανίου).



2.27 Ποιο είναι το καλύτερο διαλυτικό μέσο του τιτανίου; Διατυπώστε την αντίστοιχη ισοσταθμισμένη εξίσωση.

Οι καλύτεροι διαλύτες για το τιτάνιο είναι το υδροφθορικό οξύ (HF) ή οξέα στα οποία έχουν προστεθεί ιόντα φθοριδίου (F⁻). Τέτοια διαλυτικά διαλύουν το Ti και το κρατούν εν διαλύσει υπό μορφή φθοροσυμπλόκων:



2.28 Ποια είναι τα σημαντικά χαρακτηριστικά του τιτανίου που το κάνουν μοναδικό σε πολλές σύγχρονες βιομηχανικές εφαρμογές;

Το τιτάνιο είναι μέταλλο **ελαφρύ, σκληρό και ανθεκτικό** σε μηχανικές καταπονήσεις (ακόμα και σε ακραίες θερμοκρασίες), καθώς και στη χημική διάβρωση. Αλλά και τα κράματά του με πολλά άλλα μέταλλα, όπως σίδηρο, χρώμιο, αργίλιο, βανάδιο, μαγγάνιο, μολυβδένιο κ.λπ. συνδυάζουν μοναδικές ιδιότητες αντοχής και σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες.

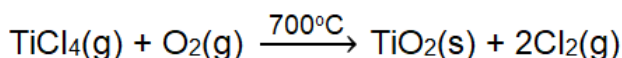


2.29 Αναφέρετε τρεις βιομηχανικής σπουδαιότητας ενώσεις του τιτανίου. Εξηγήστε γιατί αυτές είναι σημαντικές.

TiO₂: Με το όνομα «λευκό του τιτανίου», λόγω της εξαιρετικής λευκότητας, του υψηλού δείκτη διάθλασης, της μεγάλης καλυπτικής ικανότητας και την έλλειψη τοξικότητας που εμφανίζει, το TiO₂ είναι η κυρίαρχη λευκή χρωστική ουσία για βαφές, χαρτί, διορθωτικά υγρά (blanco), πλαστικές ύλες, καουτσούκ, οδοντόκρεμες, καλλυντικά (αντιηλιακές κρέμες), τρόφιμα και διάφορα άλλα υλικά. Υπολογίζεται ότι το 95% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής ορυκτών τιτανίου προορίζεται κυρίως για την παραγωγή αυτής της λευκής χρωστικής ουσίας.

TiCl₃: Μαζί με Et₂AlCl αποτελεί τον πλέον γνωστό καταλύτη Ziegler-Natta για τον στερεοειδικό πολυμερισμό του προπυλενίου (βιομηχανία πολυμερών).

TiCl₄: Βρίσκει εφαρμογή ως καταλύτης σε πολυάριθμες οργανικές συνθέσεις. Επίσης, χρησιμοποιείται στην παραγωγή καθαρού TiO₂:



2.30 Γράψτε τη συνολική ισοσταθμισμένη εξίσωση για την αντίδραση που λαμβάνει χώρα μέσα στην υψικάμινο, όταν ως μετάλλευμα χρησιμοποιείται αιματίτης. Ποιος είναι ο ρόλος του κωκ στη διαδικασία παραγωγής σιδήρου σε υψικάμινο; Εξηγήστε.

Η ζητούμενη χημική εξίσωση είναι: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\ell) + 3\text{CO}_2(\text{g})$

Σε αυτή την αντίδραση οξειδοαναγωγής, το Fe_2O_3 (οξειδωτικό) ανάγεται από το CO (αναγωγικό). Το CO παράγεται από το κωκ (C), το οποίο αντιδρά με το O_2 του θερμού αέρα, που εισάγουμε από το κάτω μέρος της υψικαμίνου, προς CO_2 , ελευθερώνοντας ταυτόχρονα ένα μεγάλο ποσόν θερμότητας που ανεβάζει τη θερμοκρασία πάνω από τους 1500°C . Το CO_2 ανερχόμενο μέσα στην υψικάμινο αντιδρά με κωκ, παρέχοντας το απαραίτητο για την παραπάνω αναγωγή CO: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$

Βλέπουμε δηλαδή ότι το κωκ έμμεσα δρα ως **αναγωγικό**, στην πράξη την αναγωγή την κάνει το CO.



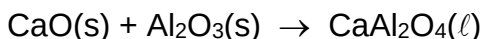
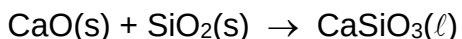
2.31 Τι είναι το συλλίπασμα και τι η σκουριά στη διαδικασία παραγωγής σιδήρου σε υψικάμινο; Γράψτε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις σχηματισμού της σκουριάς.

Συλλίπασμα είναι το υλικό που προσθέτουμε στην υψικάμινο με σκοπό τη δέσμευση των προσμίξεων που περιέχονται σε ένα μετάλλευμα. Εάν οι προσμίξεις έχουν όξινες ιδιότητες, προσθέτουμε συλλιπάσματα που έχουν βασικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα το CaCO_3 . Εάν οι προσμίξεις έχουν βασικές ιδιότητες, τότε το συλλίπασμα θα πρέπει να έχει όξινες ιδιότητες, όπως π.χ. το SiO_2 .

Σκουριά είναι το εύτηκτο μίγμα που παράγεται από την αντίδραση του συλλιπάσματος με τις προσμίξεις. Παραδείγματα σχηματισμού σκουριάς:

Προσμίξεις με όξινες ιδιότητες, π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 : Συλλίπασμα CaCO_3 . Αυτό διασπάται στην υψηλή θερμοκρασία της υψικαμίνου προς CaO και CO_2 : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Το CaO αντιδρά με SiO_2 και Al_2O_3 ως εξής:



Τα άλατα CaSiO_3 και CaAl_2O_4 αποτελούν τη σκουριά.

Προσμίξεις με βασικές ιδιότητες, π.χ. MnO (στην παραγωγή χάλυβα): Συλλίπασμα SiO_2 :



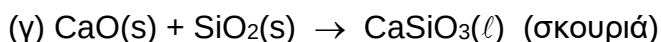
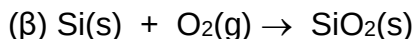
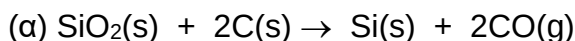
2.32 Τι είναι το μαντέμι και γιατί κρίνεται ακατάλληλο σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές;

Ο παραγόμενος κατά τη διαδικασία της υψικαμίνου ακατέργαστος σίδηρος λέγεται **χυτοσίδηρος**, κοινώς **μαντέμι**. Το μαντέμι περιέχει διάφορες προσμίξεις, όπως C, Si, P, S και Mn. Αυτές οι προσμίξεις, κυρίως ο άνθρακας, με ποσοστό 3-4%, καθιστούν το μαντέμι **σκληρό** και **εύθραυστο**. Επίσης, το μαντέμι δεν επιδέχεται σφυρηλάτιση ή συγκόλληση και εμφανίζει μικρή αντοχή στις τάσεις. Μολονότι κρίνεται ακατάλληλο σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, εντούτοις έχει το πλεονέκτημα, όταν θερμαίνεται, να κατανέμει ομοιόμορφα όλη τη θερμότητα και γι' αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή τζακιών, θερμαστών, φούρνων κ.λπ.



2.33 Κατά τη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής σιδήρου, μέρος της πρόσμιξης SiO_2 ανάγεται από άνθρακα προς πυρίτιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το πυρίτιο οξειδώνεται εκ νέου στον βασικό μετατροπέα οξυγόνου και το προϊόν αντιδρά με οξείδιο του ασβεστίου προς σκουριά, η οποία αποχωρίζεται από τον τηγμένο χάλυβα. Γράψτε ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις τρεις αντιδράσεις που περιλαμβάνουν SiO_2 .

Οι ζητούμενες αντιδράσεις περιγράφονται από τις χημικές εξισώσεις:



2.34 Περιγράψτε εν συντομία την παραγωγή χάλυβα από χυτοσίδηρο. Ποια είναι τα σημαντικότερα είδη χαλύβων και ποιες είναι ορισμένες από τις χρήσεις τους;

Ο χυτοσίδηρος, απαλλάσσεται από το μεγαλύτερο μέρος των προσμίξεων που περιέχει και χαμηλώνει το ποσοστό του σε C κάτω από το 2,0%, μετατρέπόμενος σε κοινό χάλυβα, μέσα σε ειδική κάμινο που λέγεται βασικός μετατροπέας οξυγόνου. Αυτό επιτυγχάνεται με οξείδωση των προσμίξεων από καθαρό οξυγόνο, το οποίο διοχετεύεται υπό πίεση στην επιφάνεια του τηγμένου χυτοσίδηρου.

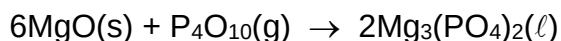
Γενικά, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στον μετατροπέα είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, η οποία χρησιμοποιεί ως καύσιμο τις ίδιες τις προσμίξεις Mn, P, Si, C και S του χυτοσίδηρου. Αυτές αντιδρούν εξώθερμα με το οξυγόνο και σχηματίζουν οξείδια. Τα αέρια οξείδια CO_2 και SO_2 απομακρύνονται από το άνω μέρος του μετατροπέα. Τα όξινα οξείδια P_4O_{10} και SiO_2 αντιδρούν με το βασικό συλλίπασμα CaO παρέχοντας τα αντίστοιχα άλατα, τα οποία απομακρύνονται υπό μορφή σκουριάς.

Τα σημαντικότερα είδη χαλύβων είναι οι χάλυβες κραμάτων, στους οποίους περιλαμβάνονται οι ανοξείδωτοι χάλυβες και οι χάλυβες εργαλείων. Οι πρώτοι είναι κράματα Fe-C-Cr, μπορεί όμως να περιέχουν και άλλα κραματικά μέταλλα, όπως V, Mn, Co, Ni, Mo, κ.λπ. Αυτοί διακρίνονται κυρίως από την αντοχή τους στη διάβρωση. Οι χάλυβες εργαλείων είναι χάλυβες που περιέχουν διάφορες ποσότητες κραματικών μετάλλων, όπως W, Mo, Co και V, έχουν εξαιρετική σκληρότητα και αντοχή και είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για την κατασκευή εργαλείων.



2.35 Κατά την παραγωγή του χάλυβα, οι μη μεταλλικές προσμίξεις, όπως, P, S και Si, απομακρύνονται υπό μορφή των αντίστοιχων οξειδίων τους. Το εσωτερικό της καμίνου είναι συνήθως επενδεδυμένο με CaCO_3 και MgCO_3 , τα οποία διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες προς CaO και MgO . Πώς βοηθούν τα οξείδια CaO και MgO στην απομάκρυνση των μη μεταλλικών οξειδίων;

Τα μη μεταλλικά οξείδια είναι το P_4O_{10} , το SO_2 και το SiO_2 και όλα έχουν όξινες ιδιότητες. Τα οξείδια CaO και MgO έχουν βασικές ιδιότητες και γι' αυτό αντιδρούν με τα όξινα οξείδια παρέχοντας εύηκτα άλατα που αποτελούν τη σκουριά: Π.χ.,



2.36 Γιατί ο χυτοσίδηρος και ο χάλυβας χρησιμοποιούνται πολύ περισσότερο από τον καθαρό σίδηρο;

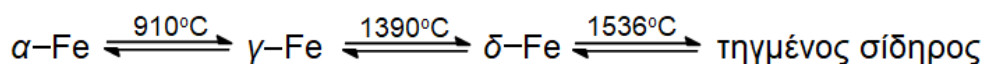
Ο χυτοσίδηρος (μαντέμι) είναι σκληρός και εύθραυστος, λόγω των προσμίξεων που τον συνοδεύουν. Έχει το πλεονέκτημα, όταν θερμαίνεται, να κατανέμει ομοιόμορφα όλη τη θερμότητα και γι' αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή τζακιών, σομπών, φούρνων κ.λπ.

Ο χάλυβας χρησιμοποιείται στην κατασκευή μεγάλης ποικιλίας κραμάτων με εξαιρετικές και μοναδικές ιδιότητες. Αν από τον χυτοσίδηρο απομακρυνθεί όλος ο άνθρακας και οι λοιπές προσμίξεις, λαμβάνεται σχεδόν καθαρός σίδηρος. Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα λαμπερό, αργυρόλευκο μέταλλο. Επειδή είναι σχετικά πολύ μαλακός και δραστικός, δεν βρίσκει σημαντικές πρακτικές εφαρμογές.



2.37 Ποιες είναι οι αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου; Ποια μορφή έχει ο σίδηρος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος;

Σε κανονική πίεση, ο σίδηρος απαντά σε τρεις πραγματικές αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες διαφέρουν στην κατασκευή του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου είναι οι εξής: **α -Fe**, **γ -Fe** και **δ -Fe**. Οι μορφές αυτές διαφέρουν στο κρυσταλλικό πλέγμα και στις μαγνητικές ιδιότητες. Σχηματικά, αυτές οι μετατροπές, με τις θερμοκρασίες μετάπτωσης, παριστάνονται ως εξής:



Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο σίδηρος έχει την α μορφή.



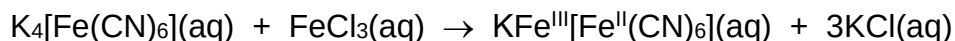
2.38 Αναφέρετε μερικές από τις σημαντικότερες ανόργανες ενώσεις του σιδήρου; Ποιες οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου γνωρίζετε;

Οι σπουδαιότερες ανόργανες ενώσεις του Fe(II) και (III) είναι τα αλογονίδια FeX_2 , FeX_3 , τα οξειδία FeO , Fe_2O_3 , και Fe_3O_4 ($= \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), τα υδροξείδια $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και $\text{FeO}(\text{OH})$, καθώς και τα άλατα FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, FeS . Οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου: Οι σημαντικότερες ανήκουν στα μεταλλοκαρβονύλια (π.χ. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$) και στα μεταλλοκένια (π.χ. φερροκένιο, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$).

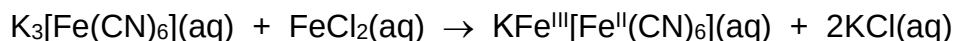


2.39 Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος του κυανού του Βερολίνου και σε τι διαφέρει από το κυανό του Turnbull; Πού χρησιμοποιείται το κυανό του Βερολίνου;

Το κυανό του Βερολίνου είναι το σύμπλοκο άλας $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ και σχηματίζεται κατά την προσθήκη διαλύματος $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ σε διάλυμα ιόντων Fe^{3+} :



Το κυανό του Turnbull είναι το **ίδιο σύμπλοκο** άλας, το οποίο όμως λαμβάνεται κατά την προσθήκη διαλύματος $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ σε διάλυμα που περιέχει ιόντα Fe^{2+} :



Το κυανό του Βερολίνου χρησιμοποιείται ως κυανή χρωστική ουσία σε βαφές, μελάνια κ.λπ., ενώ πολλές άλλες χρωστικές το περιέχουν ως συστατικό. Χρησιμοποιείται επίσης για θεραπεία σε δηλητηριάσεις από θάλλιο ή ραδιενεργό καίσιο.



2.40 Υπολογίστε την εκατοστιαία περιεκτικότητα ενός δείγματος χαλκοπυρίτη, όταν για την παραγωγή 250 g χαλκού απαιτούνται 750 g μεταλλεύματος. Πόσος όγκος διοξειδίου του θείου παράγεται ως παραπροϊόν, κάτω από πρότυπες συνθήκες, σε αυτή τη διαδικασία;

(α) Από τις ατομικές μάζες των στοιχείων Cu, Fe και S που παίρνουμε από τον Π.Π., βρίσκουμε ότι 1 mol CuFeS₂ έχει μάζα 183,5 g. Σε 1 mol CuFeS₂ (= 183,5 g) εμπεριέχεται 1 mol Cu (= 63,5 g). Άρα, 250 kg Cu εμπεριέχονται σε

$$\frac{183,5 \text{ g CuFeS}_2}{63,5 \text{ g Cu}} \times 250 \text{ g Cu} = 722 \text{ g CuFeS}_2$$

Η ποσότητα αυτή του καθαρού χαλκοπυρίτη εμπεριέχεται σε 750 g μεταλλεύματος. Επομένως, στα 100 g μεταλλεύματος ο καθαρός χαλκοπυρίτης θα είναι:

$$\frac{722 \text{ g CuFeS}_2}{750 \text{ g μεταλλεύματος}} \times 100 \text{ g μεταλλεύματος} = 96,3 \text{ g CuFeS}_2$$

Δηλαδή, το μέταλλευμα περιέχει **96,3%** (κατά μάζα) καθαρό χαλκοπυρίτη.

(β) Σε 1 mol CuFeS₂ (= 183,5 g) εμπεριέχονται 2 mol S, τα οποία στην πορεία εξαγωγής του χαλκού μετατρέπονται σε 2 mol SO₂(g). Επειδή κάτω από πρότυπες συνθήκες (0°C, 1 atm), 1 mol αερίου καταλαμβάνει όγκο 22,4 L (γραμμομοριακός όγκος ιδανικών αερίων), τα 2 mol SO₂(g), θα καταλαμβάνουν όγκο 44,8 L. Τελικά λοιπόν έχουμε την αναλογία:

183,5 g CuFeS₂ δίνουν 44,8 L SO₂(g)

722 g CuFeS₂ δίνουν x L SO₂(g)

Άρα,
$$x = \frac{722 \text{ g CuFeS}_2}{183,5 \text{ g CuFeS}_2} \times 44,8 \text{ L SO}_2(\text{g}) = 176 \text{ L SO}_2(\text{g})$$



2.41 Αναφέρετε τρία σημαντικά ορυκτά του χαλκού. Γιατί η παραγωγή χαλκού από κυπρίτη είναι η πλέον συμφέρουσα οικονομικά;

Σημαντικά ορυκτά του χαλκού είναι ο **κυπρίτης** (Cu₂O), ο **χαλκοσίνης** (Cu₂S) και ο **χαλκοπυρίτης** (CuFeS₂). Η παραγωγή χαλκού από κυπρίτη είναι η πλέον συμφέρουσα οικονομικά, διότι, πρώτον ο κυπρίτης περιέχει 88,8% κατά μάζα Cu, που είναι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα από όλα τα ορυκτά του χαλκού, και δεύτερον η διαδικασία παραλαβής του είναι σχετικά ευκολότερη [αναγωγή με κωκ (ουσιαστικά με CO), ανάλογη εκείνης που γίνεται στην υψικάμινο για την παραγωγή του σιδήρου από τα οξείδιά του].



2.42 Περιγράψτε τη δομή του πενταϋδρικού θειικού χαλκού(II). Ποια χρωματική αλλαγή παρατηρείται, όταν το άλας θερμαίνεται; Τι προκαλεί τη χρωματική αλλαγή;

Η δομή του στερεού $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ είναι πολυμερής. Η γεωμετρία γύρω από το ιόν Cu^{2+} είναι οκταεδρική. Τέσσερα άτομα O (από τέσσερα μόρια H_2O) βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και δύο άτομα O από δύο ιόντα SO_4^{2-} κατέχουν αξονικές θέσεις (βλ. Σχ. 2.13). Το πέμπτο μόριο H_2O (με κόκκινα σύμβολα) συνδέεται, μέσω δεσμού H, με ένα O θειικού ιόντος και ένα O μορίου H_2O ενωμένου με το ιόν Cu^{2+} . Ταυτόχρονα, το ίδιο μόριο H_2O , συνδέεται με τρίτο δεσμό H με ένα θειικό O διπλανού ιόντος Cu^{2+} (βλ. θεωρία, Σχ. 2.13).

Το γαλάζιο στερεό $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ θερμαινόμενο, αρχικά χάνει 2 μόρια H_2O , στους 63°C , και μετατρέπεται σε $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Σε θερμοκρασία γύρω στους 100°C χάνει δύο επιπλέον μόρια H_2O και σχηματίζεται το μονοϋδρικό άλας $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ενώ στους 200°C λαμβάνεται το άνυδρο άλας CuSO_4 , το οποίο είναι **ΛΕΥΚΟ**. Σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες, το CuSO_4 διασπάται σε CuO και SO_3 .



2.43 Κατά την επεξεργασία ορυκτών του χαλκού παράγεται σε ενδιάμεσο στάδιο χαλκόλιθος, ο οποίος, αν στη συνέχεια υποστεί κατεργασία με οξυγόνο, δίνει τελικά καθαρό χαλκό. Γράψτε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση της τελικής αντίδρασης με οξυγόνο που οδηγεί σε χαλκό και βρείτε πόσα kg Cu θα παραχθούν από 1500 kg χαλκόλιθου περιεκτικότητας 45,0% σε μέταλλευμα χαλκού.

Ο χαλκόλιθος είναι μίγμα FeS και Cu_2S . Κατεργασία του μίγματος με O_2 απομακρύνει τον Fe ως σκουριά, ενώ το Cu_2S δίνει ως προϊόν μεταλλικό Cu, σύμφωνα με την εξίσωση:



Ατομικές μάζες: Cu 63,546 amu, S 32,066 amu.

Άρα, 1 mol Cu_2S = $(2 \times 63,546 \text{ g}) + 32,066 \text{ g} = 127,092 \text{ g} + 32,066 \text{ g} = 159,158 \text{ g}$

Από την περιεκτικότητα του χαλκόλιθου σε Cu_2S υπολογίζουμε την ποσότητα του Cu_2S σε g και στη συνέχεια σε moles:

Μάζα καθαρού Cu_2S : $1500 \text{ kg} \times 45,0\% = 675 \text{ kg} = 675.000 \text{ g}$

Moles Cu_2S : $675.000 \text{ g} : 159,158 \text{ g/mol} = 4,24 \times 10^3 \text{ mol}$

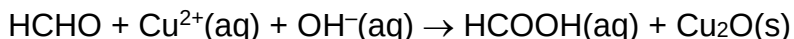
Από την Εξίσωση (1) προκύπτει ότι 1 mol Cu_2S δίνει 2 mol Cu, οπότε τα $4,24 \times 10^3 \text{ mol}$ Cu_2S θα δώσουν $2(4,24 \times 10^3) = 8,48 \times 10^3 \text{ mol}$ Cu. Δεδομένου ότι 1 mol Cu ζυγίζει 63,546 g, η μάζα του παραγόμενου καθαρού χαλκού θα είναι:

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



2.44 Το ιόν του χαλκού(II) σε βασικό διάλυμα ανάγεται από φορμαλδεΰδη προς οξείδιο του χαλκού(I). Η φορμαλδεΰδη οξειδώνεται προς μυρμηκικό ιόν. Γράψτε την ισοσταθμισμένη εξίσωση γι' αυτή την αντίδραση. Ποια αλλαγή χρωμάτων περιμένετε κατ' αυτή την αντίδραση;

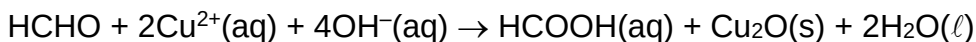
Σύμφωνα με την εκφώνηση, λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Οι μεταβολές των α.ο. είναι: ο C στην HCHO έχει α.ο. = 0 και στο HCOOH έχει +2 (οξειδωση κατά 2). Ο Cu, από +2 πηγαίνει σε +1 στο Cu₂O (αναγωγή κατά 1). Άρα,



Η εξίσωση φορτίων στο πρώτο μέλος δίνει συντελεστή 4 στα ιόντα OH⁻, οπότε τελικά έχουμε:



Η χρωματική αλλαγή είναι **από κυανό** (ιόντα Cu²⁺) **σε κεραμέρυθρο** (ίζημα Cu₂O).

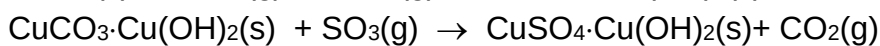
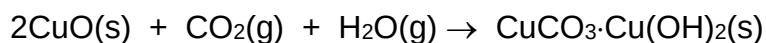
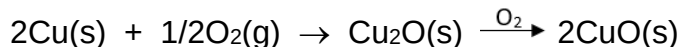
Παρατήρηση: Αυτή είναι η αντίδραση Benedict και γίνεται παρουσία κιτρικών ιόντων, για συμπλοκοποίηση των ιόντων Cu²⁺, ώστε αυτά να μην καταβυθιστούν ως Cu(OH)₂(s).



2.45 Τι είναι χημικώς η πατίνα; Διατυπώστε τις χημικές εξισώσεις που οδηγούν στον σχηματισμό της.

Η **πατίνα**, το γαλαζοπράσινο φιλμ που καλύπτει με τα χρόνια χάλκινες κατασκευές εκτεθειμένες στον αέρα, χημικώς, αποτελείται συνήθως από **CuCO₃·Cu(OH)₂** (βασικό ανθρακικό χαλκό) και **CuSO₄·Cu(OH)₂** (βασικό θειικό χαλκό). Αυτές οι ενώσεις γράφονται συνεπτυγμένα ως Cu₂(OH)₂CO₃ και Cu₂(OH)₂SO₄, αντίστοιχα.

Οι χημικές εξισώσεις που οδηγούν στον σχηματισμό της πατίνας είναι:



Παρατήρηση: Σημειώνουμε ότι, εκτός από την πρώτη αντίδραση που είναι οξειδοαναγωγική, οι άλλες δύο είναι οξεοβασικές αντιδράσεις, δεδομένου ότι το CuO είναι ανυδρίτης βάσεως και τα CO₂ και SO₃ είναι ανυδρίτες οξέων.



2.46 Κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού, Cu, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο ανόδου ακάθαρτος χαλκός μάζας *m*, και ως ηλεκτρόδιο καθόδου καθαρός χαλκός επίσης μάζας *m*. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου περιέχει 5,00% προσμίξεις και κατά την ηλεκτρόλυση η μάζα της καθόδου αυξάνεται κατά 10,0%. Ποια θα είναι η αντίστοιχη μεταβολή μάζας της ανόδου;

Έστω ότι η ελάττωση της μάζας της ανόδου είναι 1,00 g, οπότε θα έχουμε:

Άνοδος (+): Ελάττωση μάζας κατά 1,00 g (0,05 g μένουν στο διάλυμα ως προσμίξεις)

Κάθοδος (-): Αύξηση μάζας κατά 0,95 g (καθαρός Cu)

Αν η μάζα της καθόδου είναι *m* τότε εύκολα προκύπτει η αναλογία:

Για 0,95 g αύξηση της μάζας της καθόδου, έχουμε ελάττωση κατά 1,00 g της μάζας της ανόδου.

Για 0,10 *m* αύξηση της μάζας της καθόδου θα έχουμε ελάττωση κατά *x m* της μάζας της ανόδου.

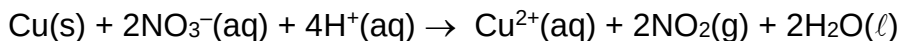
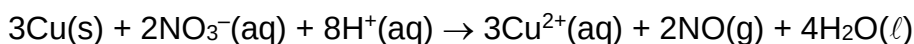
$$0,95 : 0,10 = 1,00 : x \quad \text{Άρα, } x = 0,10 / 0,95 = 0,105 \text{ ή } \mathbf{10,5\%}$$



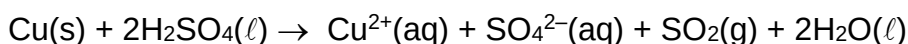
2.47 Γράψτε ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις αντιδράσεις του μεταλλικού χαλκού με τα ισχυρά οξέα υδροχλωρικό, νιτρικό (αραιό και πυκνό) και θειικό (πυκνό και θερμό). Ποιος είναι ο οξειδωτικός παράγοντας για κάθε οξύ;

$\text{Cu(s)} + \text{HCl(aq)} \rightarrow$ **δεν αντιδρά** (οξειδωτικός παράγοντας το H^+ με δυναμικό οξείδωσης $E^\circ = 0,000 \text{ V}$. Το δυναμικό οξείδωσης του χαλκού έχει αρνητική τιμή).

Με HNO_3 (οξειδωτικός παράγοντας, NO_3^- . Αν το HNO_3 είναι αραιό, ανάγεται προς NO , ενώ αν είναι πυκνό, ανάγεται προς NO_2):

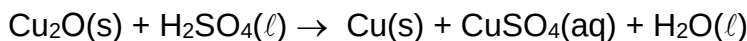


Με πυκνό και θερμό H_2SO_4 (οξειδωτικός παράγοντας το ανιόν SO_4^{2-}):



2.48 Κατά την επίδραση θερμού αραιού θειικού οξέος πάνω σε οξείδιο του χαλκού(I) προκαλείται διμερισμός και σχηματίζεται ένα καστανόχρωμο ίζημα χαλκού και ένα κυανό διάλυμα θειικού χαλκού(II). Διατυπώστε την αντίστοιχη ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση.

Σύμφωνα με την εκφώνηση της άσκησης, πρόκειται για την αντίδραση διμερισμού ή αυτοοξείδωσης, κατά την οποία το ίδιο στοιχείο, εν προκειμένω ο χαλκός(I), Cu^+ , ανάγεται προς μεταλλικό χαλκό (Cu) και οξειδώνεται ταυτόχρονα προς Cu^{2+} :



2.49 Προσδιορίστε τον αριθμό οξείδωσης του χαλκού στις ενώσεις: (α) $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, (β) $\text{Cs}[\text{CuCl}_4]$, (γ) $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, (δ) $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$, (ε) $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, (στ) $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$. ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{τρυγικό οξύ}$).

Ακολουθώντας τη μέθοδο του Παραδείγματος 1.8 και της Άσκησης 1.33, βρίσκουμε:

$$\text{H}[\text{CuCl}_2] : +1 + x + 2(-1) = 0, \text{ άρα } x = +1 \qquad \text{Cs}[\text{CuCl}_4] : +1 + x + 4(-1) = 0, \text{ άρα } x = +3$$

$$\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4] : +3 + x + 4(-1) = 0, \text{ άρα } x = +1 \qquad \text{Cs}_2[\text{CuF}_6] : +2 + x + 6(-1) = 0, \text{ άρα } x = +4$$

$$\text{K}_3[\text{CuF}_6] : +3 + x + 6(-1) = 0, \text{ άρα } x = +3$$

$$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] : 2(+1) + x + 2(-2) = 0. \text{ Άρα, } x = +2$$



2.50 Τι είναι η αιμοκυανίνη; Γιατί θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική ένωση;

Η αιμοκυανίνη, ή καλύτερα, οι αιμοκυανίνες είναι **μεταλλοπρωτεΐνες** που παίζουν τον ρόλο της αιμοσφαιρίνης των θηλαστικών, μεταφέροντας οξυγόνο στα σώματα κάποιων ασπόνδυλων ζώων, όπως το χταπόδι και οι σουπιές. Περιέχουν δύο ιόντα χαλκού που συνδέονται

αντιστρεπτά με ένα μόνο μόριο O_2 . Η οξυγόνωση προκαλεί μια χρωματική αλλαγή ανάμεσα στην αποξυγονωμένη άχρωμη μορφή του $Cu(I)$ και στην οξυγονωμένη κυανή μορφή του $Cu(II)$.



3 Σχηματισμός, γεωμετρία, σύνθεση και ισομέρεια συμπλόκων

3.1 Πόσα ιόντα παράγονται ανά τυπική μονάδα των ενώσεων: (α) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και (β) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, όταν αυτές διαλυθούν πλήρως στο νερό;

(α) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$. Θα δώσει $1 + 2 = 3$ ιόντα ανά τυπική μονάδα.

(β) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (διπλό άλας) $\rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ από το K_2SO_4 και $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$ από το $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Άρα, το (β) θα δώσει συνολικά $2 + 1 + 2 + 3 = 8$ ιόντα ανά τυπική μονάδα.



3.2 Γράψτε τους τύπους των συμπλόκων που «κρύβουν» οι ενώσεις: (α) $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, (β) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (γ) $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ (δ) $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Ποιες χημικές οντότητες υπάρχουν στην εσωτερική και ποιες στην εξωτερική σφαίρα σύνταξης κάθε ένωσης;

Σύμφωνα με τη θεωρία του Werner (Ενότητα 3.2), θα έχουμε:

(α) $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$

(Εσωτερική σφαίρα: Ni^{2+} και 6 μόρια NH_3 . Εξωτερική σφαίρα: 2 ιόντα Br^-).

(β) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$

(Εσωτερική σφαίρα: Cr^{3+} και 6 μόρια H_2O . Εξωτερική σφαίρα: 3 ιόντα Cl^-).

(γ) $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

(Εσωτερική σφαίρα: Ag^+ και 2 μόρια NH_3 . Εξωτερική σφαίρα: 1 ιόν Cl^-).

(δ) $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

(Εσωτερική σφαίρα: Pt^{2+} και 4 μόρια NH_3 . Εξωτερική σφαίρα: 2 ιόντα Cl^-).

Γενικά, τα ιόντα που τοποθετούμε στην εξωτερική σφαίρα πρέπει να «ισοφαρίζουν» το συνολικό φορτίο του συμπλόκου ιόντος.



3.3 Προσδιορίστε την οξειδωτική βαθμίδα και τον αριθμό σύνταξης του κεντρικού μετάλλου σε καθένα από τα ακόλουθα σύμπλοκα: (α) $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$, (β) $[\text{Pt}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_4$, (γ) $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]\text{I}$, (δ) $[\text{Cr}(\text{o-phen})_3](\text{CH}_3\text{COO})_3$, (ε) $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{EDTA})]$

Για την εύρεση του αριθμού οξείδωσης (α.ο.), ακολουθούμε τη μέθοδο του Παραδείγματος 1.8 και της Άσκησης 1.33. Αριθμός σύνταξης (α.σ.) είναι ο συνολικός αριθμός δεσμών που σχηματίζει το μεταλλικό ιόν με τους υποκαταστάτες. Αν x είναι ο α.ο. του μεταλλοϊόντος, θα έχουμε:

(α) $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$: α.ο. Ni: $3(+1) + x + 5(-1) = 0$. Άρα, $x = +2$. Ο α.σ. του Ni^{2+} είναι **5**

(β) $[\text{Pt}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_4$: α.ο. Pt: $x + 3(0) + 4(-1) = 0$. Άρα, $x = +4$. Ο α.σ. του Pt^{4+} είναι **6**, αφού η en (αιθυλενοδιαμίνη) είναι διδοντικός υποκαταστάτης.

(γ) $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]\text{I}$: α.ο. Cu: $x + 2(0) + 2(-1) = 0$. Άρα, $x = +2$. Ο α.σ. του Cu^{2+} είναι **5**, αφού η bipy (2,2'-διπυριδίνη) είναι διδοντικός υποκαταστάτης.

(δ) $[\text{Cr}(\text{o-phen})_3](\text{CH}_3\text{COO})_3$: α.ο. Cr: $x + 3(0) + 3(-1) = 0$. Άρα, $x = +3$. Ο α.σ. του Cr^{3+} είναι 6, αφού η ο-phen (1,10-φαινανθρολίνη) είναι διδοντικός υποκαταστάτης.

(ε) $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{EDTA})]$: α.ο. Mn: $2(+1) + x + 1(-4) = 0$. Άρα, $x = +2$. Ο α.σ. του Mn^{2+} είναι 6, αφού το EDTA^{4-} είναι εξαδοντικός υποκαταστάτης.



3.4 Πώς θα απέδιδε ο Werner τους τύπους των ενώσεων;

(α) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (β) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, (γ) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, (δ) $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

Οι τύποι Werner δεν διαφέρουν από τους σημερινούς συντακτικούς τύπους των συμπλόκων. Γενικά, τοποθετούμε τόσα ιόντα στην εξωτερική σφαίρα, όσα χρειάζονται για να αντισταθμίσουν το συνολικό φορτίο του συμπλόκου ιόντος.

(α) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$ (β) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

(γ) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ (δ) $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3 = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$



3.5 Γράψτε τέσσερα παραδείγματα συμπλόκων ενώσεων, μία με σύμπλοκο κατιόν, μία με σύμπλοκο ανιόν, μία με σύμπλοκο κατιόν και ανιόν και μία μη ιοντική σύμπλοκη ένωση.

Σύμπλοκο κατιόν: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Cl}^-$

Σύμπλοκο ανιόν: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] = 2\text{K}^+ + [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Σύμπλοκο κατιόν και σύμπλοκο ανιόν: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{MnCl}_4] = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + [\text{MnCl}_4]^{2-}$

Μη ιοντική σύμπλοκη ένωση: $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$



3.6 Επιλέξτε μια κατάλληλη ένωση για να διευκρινίσετε πάνω σε αυτή τους όρους «υποκαταστάτης», «άτομο-δότης» και «χηλικό σύμπλοκο».

Στο σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{CN})]\text{Cl}_2$, υποκαταστάτες είναι τα δύο μόρια $\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (αιθυλενοδιαμίνη), το μόριο NH_3 και το ιόν CN^- . Άτομα-δότες (δότες ζεύγους ηλεκτρονίων): από κάθε en δότες είναι τα δύο άτομα N, από την NH_3 το άτομο N και από το ιόν CN^- το άτομο C. Το σύμπλοκο είναι χηλικό, αφού κάθε διδοντικός υποκαταστάτης en ενώνεται με το κεντρικό μεταλλοϊόν με τα δύο άτομα N που διαθέτει, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός πενταμελούς δακτυλίου.



3.7 Αναφέρετε δέκα στοιχεία, των οποίων τα άτομα είναι ικανά να δράσουν ως άτομα-δότες στον σχηματισμό ενώσεων σύνταξης. Τι κοινό έχουν αυτά τα άτομα αναφορικά με τη συγκεκριμένη ικανότητά τους;

Άζωτο (N), φθόριο (F), χλώριο (Cl), βρώμιο (Br), ιώδιο (I), υδρογόνο (H), οξυγόνο (O), άνθρακας (C), φωσφόρος (P), θείο (S).

Όλα αυτά τα άτομα μπορούν, είτε ως μονατομικά ανιόντα (π.χ. F^- , H^-) είτε ενωμένα σε ουδέτερα μόρια ή πολυατομικά ιόντα (π.χ. NH_3 , H_2O , CN^- , PPh_3 , SCN^-) να δράσουν ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων (βάσεις Lewis) και να σχηματίσουν σύμπλοκα με μεταλλοϊόντα.

3.8 Αναφέρετε ένα Μ.Μ. που μπορεί να σχηματίζει σύμπλοκα στα οποία αυτό έχει αριθμό σύνταξης δύο, τέσσερα ή πέντε. Δώστε από ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση και προσδιορίστε τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου σε κάθε σύμπλοκο.

Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο χαλκός (Cu).

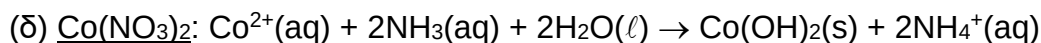
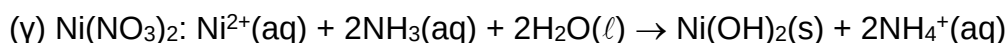
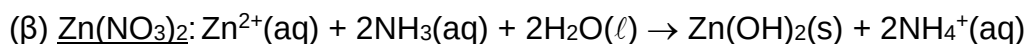
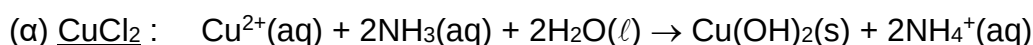
Στο σύμπλοκο $[\text{CuCl}_2]^-$, ο Cu έχει **α.ο. +1** (ión Cu^+) και **α.σ. 2**.

Στο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ο Cu έχει **α.ο. +2** (ión Cu^{2+}) και **α.σ. 4**.

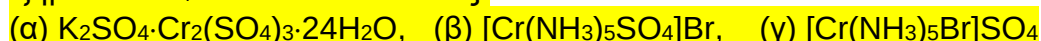
Στο σύμπλοκο $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, ο Cu έχει **α.ο. +2** (ión Cu^{2+}) και **α.σ. 5**.



3.9 Κατά την προσθήκη διαλύματος αμμωνίας σε υδατικά διαλύματα ευδιάλυτων στο νερό αλάτων μεταβατικών μετάλλων καθιζάνουν αρχικά υδροξείδια των μετάλλων, τα οποία στη συνέχεια διαλύονται σε περίσσεια αμμωνίας σχηματίζοντας αμμινοσύμπλοκα. Διατυπώστε με χημικές εξισώσεις την παραπάνω διαδικασία για τις περιπτώσεις προσθήκης υδατικής αμμωνίας σε διαλύματα των αλάτων: (α) CuCl_2 , (β) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (γ) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, (δ) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$



3.10 Το θειικό íόν σε υδατικά διαλύματα πιστοποιείται καταβυθιζόμενο ως δυσδιάλυτο λευκό ίζημα BaSO_4 . Δίνονται οι ενώσεις:



Σε υδατικά διαλύματα αυτών προστίθεται διάλυμα $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Σε ποια περίπτωση θα δούμε να καταβυθίζεται άμεσα λευκό ίζημα; Εξηγήστε.

(α) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: Πρόκειται για ένα διπλό άλας και στο διάλυμά του υπάρχουν íοντα SO_4^{2-} προερχόμενα από τη διάσταση τόσο του K_2SO_4 , όσο και του $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Επομένως, με προσθήκη $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (iónτα Ba^{2+}) θα καταπέσει αμέσως λευκό ίζημα BaSO_4 .

(β) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$: Εδώ τα íοντα SO_4^{2-} βρίσκονται στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου συγκρατούμενα ισχυρά από το μεταλλοίόν Cr^{3+} . Άρα, με την προσθήκη του $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, δεν θα σχηματιστεί άμεσα λευκό ίζημα BaSO_4 .

(γ) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$: Το σύμπλοκο αυτό διαλυόμενο στο νερό θα δώσει íοντα SO_4^{2-} , επειδή αυτά βρίσκονται στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Άρα, με την προσθήκη του $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ θα σχηματιστεί άμεσα λευκό ίζημα BaSO_4 .



3.11 Το CrCl_3 σχηματίζει με την αμμωνία σύμπλοκα του τύπου $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_x$ ($x = 3 - 6$). Σε αυτά τα σύμπλοκα, ο αριθμός σύνταξης του χρωμίου είναι 6. Όταν σε υδατικό διάλυμα ενός από αυτά τα σύμπλοκα προσθέσουμε διάλυμα AgNO_3 , καταβυθίζεται αμέσως 1 mol AgCl ανά mole συμπλόκου. Βρείτε τον συντακτικό τύπο του συμπλόκου. Ποιο είναι το συστηματικό του όνομα;

Με AgNO_3 καταβυθίζονται άμεσα τα ιόντα Cl^- που βρίσκονται στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Επειδή η αναλογία των moles συμπλόκου/ AgCl είναι 1:1, στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου υπάρχει ένα ιόν Cl^- . Τα άλλα δύο ιόντα Cl^- βρίσκονται ενωμένα με το Cr^{3+} στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Αφού ο αριθμός σύνταξης του Cr^{3+} είναι 6, το x είναι ίσο με 4 και ο συντακτικός τύπος του συμπλόκου είναι $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Το συστηματικό όνομα του συμπλόκου είναι **χλωρίδιο του τετρααμμινοδιχλωροχρωμίου(III)**.



3.12 Συμπληρώστε τον επόμενο πίνακα:

Κεντρικό ιόν	Υποκαταστάτης	Αριθμός σύνταξης	Τύπος Werner
Co^{2+}	4 NH_3 , H_2O	6	
Ni^{2+}	2 NH_3 , Cl^-	4	
Pt^{2+}	CN^-	5	
Cd^{2+}	Br^-	4	
Hg^{2+}	I^-	3	
Ag^+	SCN^-	2	

Ο τύπος Werner του πρώτου συμπλόκου προκύπτει ως εξής: Στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου θα υπάρχουν 4 μόρια NH_3 και 2 μόρια H_2O (ουδέτεροι μονοδοντικοί υποκαταστάτες), αφού ο αριθμός σύνταξης είναι 6. Το φορτίο του συμπλόκου θα είναι +2, αφού όλοι οι υποκαταστάτες είναι ουδέτεροι. Έτσι, ο τύπος Werner του συμπλόκου θα είναι $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$. Στην εσωτερική σφαίρα του δευτέρου συμπλόκου θα υπάρχουν 2 μόρια NH_3 και 2 ιόντα Cl^- (μονοδοντικοί υποκαταστάτες), οπότε ο αριθμός σύνταξης του Ni^{2+} είναι 4. Το φορτίο του συμπλόκου θα είναι 0, αφού το φορτίο του Ni^{2+} αντισταθμίζεται από το φορτίο των δύο υποκαταστατών Cl^- . Έτσι, ο τύπος Werner του συμπλόκου θα είναι $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Με ανάλογο τρόπο, βρίσκουμε κατά σειρά τους τύπους Werner και των άλλων ενώσεων.

$[\text{Pt}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{CdBr}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.



3.13 Σε ποιο από τα ακόλουθα σύμπλοκα το κεντρικό μεταλλοϊόν έχει τον ίδιο αριθμό σύνταξης με το κεντρικό μεταλλοϊόν της ένωσης ανθρακικό δισ(αιθυλενοδιαμίνη)παλλάδιο(II);

(α) $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, (β) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$, (γ) $[\text{Ag}(\text{EDTA})]^{3-}$, (δ) $(\text{NH}_4)[\text{AuCl}_4]$

Το σύμπλοκο ανθρακικό δισ(αιθυλενοδιαμίνη)παλλάδιο(II) έχει τον συντακτικό τύπο $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{CO}_3$, στο οποίο το Pd^{2+} έχει **α.σ. 4**, επειδή η en (αιθυλενοδιαμίνη) είναι διδοντικός υποκαταστάτης.

(α) $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$: Το acac^- είναι το ανιόν της ακετυλακετόνης και είναι διδοντικός υποκαταστάτης. Άρα, ο α.σ. του Ni^{2+} είναι και εδώ **4**.

(β) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$: Η NH_3 και το ιόν Br^- είναι μονοδοντικοί υποκαταστάτες. Άρα, ο α.σ. του Pd^{4+} είναι $4 + 2 = 6$.

(γ) $[\text{Ag}(\text{EDTA})]^{3-}$: Το EDTA^{4-} είναι εξαδοντικός υποκαταστάτης, οπότε ο α.σ. του Ag^+ είναι 6.

(δ) $(\text{NH}_4)[\text{AuCl}_4]$: Το ιόν Cl^- είναι μονοδοντικός υποκαταστάτης. Άρα, ο α.σ. του Au^{3+} είναι 4.



3.14 Κατατάξτε τα ακόλουθα σύμπλοκα κατά σειρά αυξανόμενης γραμμομοριακής αγωγιμότητας:

(α) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, (β) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, (γ) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$, (δ) $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$

Η γραμμομοριακή αγωγιμότητα ενός υδατικού διαλύματος μιας ιοντικής ένωσης είναι ανάλογη του αριθμού και των φορτίων των ιόντων ανά τυπική μονάδα ένωσης.

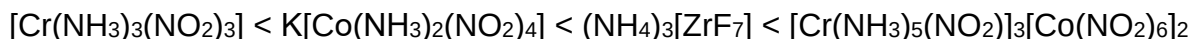
(α) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] = \text{K}^+ + [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ Συνολικά: **2 ιόντα** ανά τυπική μονάδα ένωσης

(β) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ Ουδέτερο σύμπλοκο, άρα **κανένα ιόν**.

(γ) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 = 3 [\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+} + 2 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ Συνολικά: **5 ιόντα υψηλού φορτίου** ανά τυπική μονάδα της ένωσης.

(δ) $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7] = 3 \text{NH}_4^+ + [\text{ZrF}_7]^{3-}$ Συνολικά: **4 ιόντα** ανά τυπική μονάδα της ένωσης.

Η σειρά των συμπλόκων κατά αυξανόμενη αγωγιμότητα είναι:



3.15 Γράψτε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων:

(α) βρωμίδιο του διβρωμοδισ(αιθυλενοδιαμίνη)βαναδίου(III),

(β) νιτρικό τετρααμμινοδιυδατοϊρίδιο(III),

(γ) ιωδίδιο του (διπυριδίνη)δισ(ο-φαινανθρολίνη)ροδίου(III),

(δ) τετραϊωδοϋδραγυρικός(II) δισ(αιθυλενοδιαμίνη)ψευδάργυρος,

(ε) τρις(οξαλατο)κοβαλτικό(III) τρις(αιθυλενοδιαμίνη)ρόδιο(III)

Εφαρμόζουμε τους κανόνες ονοματολογίας των συμπλόκων (Ενότητα 3.5).

(α) Το σύμπλοκο είναι κατιόν και στην εσωτερική σφαίρα έχει το V^{3+} και υποκαταστάτες 2 μόρια en και 2 ιόντα Br^- . Στην εξωτερική σφαίρα θα υπάρχει το αντισταθμιστικό ιόν Br^- . Άρα, ο συντακτικός τύπος του συμπλόκου θα είναι $[\text{VBr}_2(\text{en})_2]\text{Br}$.

(β) Το σύμπλοκο είναι κατιόν και στην εσωτερική σφαίρα έχει το Ir^{3+} και υποκαταστάτες 4 μόρια NH_3 και 2 μόρια H_2O . Επειδή οι υποκαταστάτες είναι ουδέτεροι, στην εξωτερική σφαίρα θα υπάρχουν 3 αντισταθμιστικά ιόντα NO_3^- . Άρα, ο συντακτικός τύπος του συμπλόκου θα είναι $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_3$.

(γ) Το σύμπλοκο είναι κατιόν και στην εσωτερική σφαίρα έχει το Rh^{3+} και υποκαταστάτες 1 μόριο bipy (2,2'-διπυριδίνη) και 2 μόρια o-phen (1,10-φαινανθρολίνη). Και οι δύο υποκαταστάτες είναι ουδέτεροι και διδοντικοί. Γι' αυτό, στην εξωτερική σφαίρα θα υπάρχουν 3 αντισταθμιστικά ιόντα I^- . Άρα, ο συντακτικός τύπος του συμπλόκου θα είναι $[\text{Rh}(\text{bipy})(\text{o-phen})_2]\text{I}_3$.

(δ) Εδώ, τόσο το ανιόν, όσο και το κατιόν είναι σύμπλοκα. Το κατιόν έχει στην εσωτερική σφαίρα τον Zn^{2+} και υποκαταστάτες 2 ουδέτερα μόρια en , δηλαδή είναι του τύπου $[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$. Το ανιόν

έχει στην εσωτερική σφαίρα τον Hg^{2+} και υποκαταστάτες 4 ιόντα I^- , δηλαδή είναι του τύπου $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Άρα, ο συντακτικός τύπος του συμπλόκου θα είναι $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{HgI}_4]$.

(ε) Και εδώ, τόσο το ανιόν, όσο και το κατιόν είναι σύμπλοκα. Το κατιόν έχει στην εσωτερική σφαίρα το Rh^{3+} και υποκαταστάτες 3 ουδέτερα μόρια en , δηλαδή είναι του τύπου $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$. Το ανιόν έχει στην εσωτερική σφαίρα το Co^{3+} και υποκαταστάτες 3 ιόντα $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ox), δηλαδή είναι του τύπου $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$.

Άρα, ο συντακτικός τύπος του συμπλόκου θα είναι $[\text{Rh}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$.



3.16 Από διάλυμα που περιείχε ένα άλας του μαγγανίου(II), βρωμίδιο του καλίου και οξαλικά ιόντα απομονώθηκε ένα σύμπλοκο του μαγγανίου, του οποίου η ανάλυση κατά μάζα έδωσε 10,0% Mn, 28,6% K, 8,80% C, 29,2% Br, ενώ το υπόλοιπο ήταν οξυγόνο. Το υδατικό διάλυμα του συμπλόκου βρέθηκε να έχει την ίδια αγωγιμότητα με ένα ισομοριακό διάλυμα $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος του συμπλόκου του μαγγανίου;

Γενικά, όταν θέλουμε να βρούμε τον μοριακό τύπο μιας ένωσης, διαιρούμε τα δεδομένα ποσοστά μαζών των στοιχείων με τις αντίστοιχες ατομικές μάζες, και τα προκύπτοντα πηλίκια τα διαιρούμε με το μικρότερο εξ αυτών για βρούμε την ακέραια αναλογία ατόμων της ένωσης. Οι ατομικές μάζες σε amu είναι: Mn 54,938, K 39,098, C 12,011, Br 79,904 και O 15,999. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο που προαναφέραμε, βρίσκουμε τις αναλογίες ατόμων στην ένωση: Mn $10,0/54,938 = 0,182$, K $28,6/39,098 = 0,731$, C $8,80/12,011 = 0,733$ και Br $29,2/79,904 = 0,365$. Το ποσοστό του O είναι 23,4% και το αντίστοιχο πηλίκον $23,4/15,999 = 1,46$.

Διαιρώντας τα πηλίκια με το μικρότερο (0,182), λαμβάνουμε:

Mn: $0,182/0,182 = 1$, K: $0,731/0,182 = 4$, C: $0,733/0,182 = 4$, Br: $0,365/0,182 = 2$ και O: $0,365/0,182 = 2$, δηλαδή, η ακέραια αναλογία ατόμων είναι Mn : K : C : Br : O = 1 : 4 : 4 : 2 : 2

Το $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ έχει $4 + 1 = 5$ ιόντα και αφού το ζητούμενο σύμπλοκο του Mn δείχνει την ίδια αγωγιμότητα, θα έχει και αυτό 5 ιόντα. Τα 4 θα είναι τα κατιόντα K^+ και το πέμπτο θα είναι ένα σύμπλοκο ανιόν του Mn, το οποίο στην εσωτερική του σφαίρα θα έχει το Mn^{2+} , 2 ιόντα Br^- και C με O σε αναλογία 4 : 2, όπως ακριβώς στο οξαλικό διανιόν, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Στην εξωτερική σφαίρα, θα έχουμε 4 αντισταθμιστικά ιόντα K^+ . Άρα, ο συντακτικός τύπος του ζητούμενου συμπλόκου θα είναι $\text{K}_4[\text{MnBr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.



3.17 Βρείτε τον αριθμό σύνταξης και τη γεωμετρία των παρακάτω συμπλόκων:

(α) $[\text{CoCl}_4]^-$, (β) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, (γ) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, (δ) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, (ε) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$

Αριθμός σύνταξης (α.σ.) είναι ο συνολικός αριθμός δεσμών που σχηματίζει το μεταλλικό ιόν με τους υποκαταστάτες (L).

(α) $[\text{CoCl}_4]^-$: Έχουμε 4 μονοδοντικούς L, άρα **α.σ. = 4**. Η γεωμετρία είναι **τετραεδρική** (το Co δεν είναι μεταξύ των μετάλλων που δίνουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα).

(β) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: Έχουμε 4 μονοδοντικούς L, άρα **α.σ. = 4**. Η γεωμετρία είναι **επίπεδη τετραγωνική** (το Ni είναι μεταξύ των μετάλλων που δίνουν συχνά επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα).

(γ) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$: Έχουμε 2 μονοδοντικούς L, άρα **α.σ. = 2**. Η γεωμετρία είναι **γραμμική**.

(δ) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$: Έχουμε 6 μονοδοντικούς L, άρα **α.σ. = 6**. Η γεωμετρία είναι **οκταεδρική**.

(ε) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$: Έχουμε 3 μονοδοντικούς L, άρα **α.σ. = 3**. Η γεωμετρία είναι **επίπεδη τριγωνική**.



3.18 Προσδιορίστε τον αριθμό οξειδωσης και τον αριθμό σύνταξης του κεντρικού μετάλλου σε καθένα από τα ακόλουθα σύμπλοκα:

(α) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, (β) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$, (γ) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{Cl}_2$, (δ) $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (ε) $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$

Για την εύρεση του αριθμού οξειδωσης (α.ο.), ακολουθούμε τη μέθοδο του Παραδείγματος 1.8 (βλ. και Ασκήσεις 1.33 και 3.3). Αριθμός σύνταξης (α.σ.) είναι ο συνολικός αριθμός δεσμών που σχηματίζει το μεταλλικό ιόν με τους υποκαταστάτες (L). Εδώ, σε όλα τα σύμπλοκα οι L είναι μονοδοντικοί, οπότε ο α.σ. συμπίπτει με τον αριθμό των L. Έτσι έχουμε:

(α) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$: α.ο. Cr: $x + 6(0) + 3(-1) = 0$. Άρα, $x = +3$. Ο α.σ. του Cr^{3+} είναι **6**.

(β) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$: α.ο. Co: $x + 5(0) + 1(-1) = +2$. Άρα, $x = +3$. Ο α.σ. του Co^{3+} είναι **6**.

(γ) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{Cl}_2$: α.ο. Ru: $x + 5(0) + 1(0) + 2(-1) = 0$. Άρα, $x = +2$. Ο α.σ. του Ru^{2+} είναι **6**.

(δ) $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: α.ο. Fe: $4(+1) + x + 6(-1) = 0$. Άρα, $x = +2$. Ο α.σ. του Fe^{2+} είναι **6**.

(ε) $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$: α.ο. Au: $+1 + x + 4(-1) = 0$. Άρα, $x = +3$. Ο α.σ. του Au^{3+} είναι **4**.



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

(α) $[\text{NiBr}_2(\text{CN})_2]^{2-}$, (β) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, (γ) $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$, (δ) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, (ε) $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SCN})]$

Για την εύρεση του αριθμού οξειδωσης (α.ο.), ακολουθούμε τη μέθοδο του Παραδείγματος 1.8 (βλ. και Ασκήσεις 1.33, 3.3 και 3.18).

(α) $[\text{NiBr}_2(\text{CN})_2]^{2-}$: α.ο. Ni: $x + 2(-1) + 2(-1) = -2$. Άρα, $x = +2$.

(β) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$: α.ο. Co: $+1 + x + 2(0) + 4(-1) = 0$. Άρα, $x = +3$.

(γ) $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$: α.ο. Ti: $2(+1) + x + 6(-1) = 0$. Άρα, $x = +4$.

(δ) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$: α.ο. Pt: $x + 5(0) + 4(-1) = 0$. Άρα, $x = +4$.

(ε) $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SCN})]$: α.ο. Mn: $x + 5(0) + 1(-1) = 0$. Άρα, $x = +1$.



3.20 Μια ένωση του κοβαλτίου έχει σύσταση που αντιστοιχεί στον τύπο $\text{Co}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Από μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας, προσδιορίστηκε ότι υπάρχουν δύο ιόντα ανά τυπική μονάδα ένωσης. Διάλυμα νιτρικού αργύρου δεν δίνει άμεσα κανένα ίζημα. Γράψτε έναν συντακτικό τύπο σύμφωνο με αυτές τις πληροφορίες.

Αφού η ένωση δεν δίνει άμεσα ίζημα με διάλυμα AgNO_3 , συμπεραίνουμε ότι τα δύο ιόντα Cl^- βρίσκονται στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου, ενωμένα με το Co^{3+} . Επειδή, πέραν του συμπλόκου ιόντος, υπάρχει και δεύτερο ιόν, αυτό θα είναι το NO_3^- . Προφανώς, τα 4 μόρια NH_3 θα βρίσκονται στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου, του οποίου ο συντακτικός τύπος θα είναι $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$.



3.21 Θεωρήστε το σύμπλοκο ιόν $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_3(\text{OH})]^{2+}$.

(α) Ποια είναι η οξειδωτική κατάσταση του μεταλλικού ιόντος;

(β) Δώστε τον τύπο και το όνομα καθενός υποκαταστάτη (L) στο σύμπλοκο.

(γ) Ποιος είναι ο αριθμός σύνταξης του μεταλλικού ιόντος;

(δ) Ποιο θα ήταν το φορτίο του συμπλόκου, αν όλοι οι υποκαταστάτες ήταν ιόντα χλωριδίου;

(α) Αν x ο αριθμός οξείδωσης του Mn στο σύμπλοκο $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_3(\text{OH})]^{2+}$, θα ισχύει:
 $x + 2(0) + 3(0) + 1(-1) = +2$, οπότε $x = +3$

(β) $\text{NH}_3 = \text{άμμυνο}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{υδάτο}$, $\text{OH}^- = \text{υδρόξο}$

(γ) Ο α.σ. του Mn^{3+} είναι **6** (ίσος με τον αριθμό των δεσμών που σχηματίζει με τους L)

(δ) Αν όλοι οι L ήταν ιόντα Cl^- , θα είχαμε το σύμπλοκο $[\text{MnCl}_6]^{3-}$, δηλαδή το φορτίο του συμπλόκου θα ήταν **-3**.



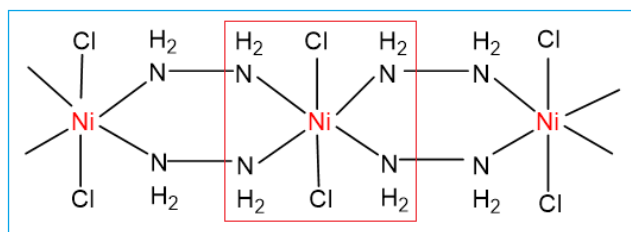
3.22 Ποιες από τις παρακάτω ουδέτερες χημικές οντότητες μπορούν να δράσουν ως υποκαταστάτες με άτομο-δότη το κεντρικό τους άτομο; BeX_2 , BX_3 , AlX_3 , CX_4 , SiX_4 , NX_3 , PX_3 , AsX_3 , OX_2 , SX_2 ($X = \text{οποιοδήποτε άτομο ή ομάδα}$)

Θα πρέπει να δούμε σε ποιες από τις δομές Lewis το κεντρικό άτομο φέρει έστω και ένα μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος (HZ). Αν λοιπόν διατυπώσουμε τις δομές Lewis των ενώσεων, εύκολα βρίσκουμε ότι το κεντρικό άτομο των ενώσεων BeX_2 , BX_3 , AlX_3 , CX_4 και SiX_4 δεν διαθέτει κανένα μονήρες HZ. Αντίθετα, το κεντρικό άτομο των ενώσεων NX_3 , PX_3 , AsX_3 , OX_2 , SX_2 διαθέτει ένα (NX_3 , PX_3 , AsX_3) ή δύο (OX_2 , SX_2) μονήρη HZ στο κεντρικό άτομο.



3.23 Σχεδιάστε τη δομή του πολυμερούς $[\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]_n$ στο οποίο η υδραζίνη δρα γεφυρωτικά.

Η υδραζίνη, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, με τα δύο άτομα N που διαθέτει, είναι ένας διδοντικός υποκαταστάτης, ο οποίος στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιεί τα δύο «δόντια» που διαθέτει όχι για να συνδεθεί με το ίδιο μεταλλοϊόν, αλλά για να γεφυρώσει δύο γειτονικά μεταλλοϊόντα Ni^{2+} . Επειδή ο αριθμός σύνταξης του Ni^{2+} είναι 6, κάθε ιόν Ni^{2+} θα συνδέεται με 2 ιόντα Cl^- και 4 άτομα N από 4 μόρια N_2H_4 . Επομένως, η ζητούμενη δομή θα έχει ως εξής:



3.24 Γιατί το M πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλή οξειδωτική βαθμίδα, προκειμένου να σχηματίσει δεσμό $\text{M}-\text{CO}$;

Διότι ο δεσμός $\text{M}-\text{CO}$, πέραν του σ χαρακτήρα που έχει από την προσφορά του ζεύγους ηλεκτρονίων του C ($:\text{C}\equiv\text{O}:$), έχει και π συνιστώσα, λόγω της επιστροφής d ηλεκτρονικής πυκνότητας από το M προς τα αντιδεσμικά τροχιακά του CO (σχηματισμός του back-bonding). Αν λοιπόν το M βρίσκεται σε κάποια υψηλή οξειδωτική βαθμίδα (ακόμα και +2), σημαίνει ότι έχει απωλέσει d ηλεκτρόνια και άρα οι δυνατότητες σχηματισμού ισχυρού back-bonding (που είναι και η σημαντικότερη συνιστώσα του δεσμού $\text{M}-\text{CO}$) ελαχιστοποιούνται ή εκμηδενίζονται.



3.25 Σε τι διαφέρουν οι δεσμοί Ni–NH₃ (π.χ. στο [Ni(NH₃)₄]²⁺) και Ni–CO (π.χ. στο [Ni(CO)₄]);

Ο δεσμός Ni–NH₃ είναι ένας απλός σ δεσμός, ο οποίος σχηματίζεται από την προσφορά του μονήρους ηλεκτρονικού ζεύγους που διαθέτει το άτομο N της NH₃ (βάση Lewis) στο μεταλλοκατιόν Ni²⁺ (οξύ Lewis). Πέραν αυτού του δεσμού, δεν υπάρχει κανενός άλλου είδους δεσμική αλληλεπίδραση μεταξύ Ni και NH₃.

Ο δεσμός Ni–CO, πέραν του σ δεσμού, **έχει και π συνιστώσα**, δηλαδή είναι κατά βάση διπλός (βλ. Ενότητα 3.4 και Άσκηση 3.24).



3.26 Πώς επηρεάζεται η ισχύς του δεσμού C–O στο συντεταγμένο μόριο CO μεταλλοκαρβονυλίων, όπως π.χ. το [Fe(CO)₅];

Ο δεσμός άνθρακα – οξυγόνου στο CO είναι τριπλός (:C≡O:). Η τάξη δεσμού (τ.δ.) δίνεται από τον τύπο $\tau.δ. = (n_b - n_a)/2$, όπου n_b είναι ο αριθμός των δεσμικών και n_a ο αριθμός των αντιδεσμικών ηλεκτρονίων. Αν κατασκευάσουμε το διάγραμμα μοριακών τροχιακών του CO, θα δούμε ότι $n_b = 8$ και $n_a = 2$, γι' αυτό η τ.δ. είναι $(8 - 2)/2 = 3$. Προφανώς, όταν ο αριθμός n_a μεγαλώνει, η τ.δ. του CO ελαττώνεται. Αυτό ακριβώς συμβαίνει σε ένα συντεταγμένο μόριο CO, όπως στο [Fe(CO)₅]: δηλαδή η δημιουργία του back-bonding συνεπάγεται επιστροφή ηλεκτρονικής πυκνότητας σε αντιδεσμικά τροχιακά του CO, δηλαδή αύξηση του n_a και **μείωση** της τάξης δεσμού, άρα και **της ισχύος του δεσμού C–O**.

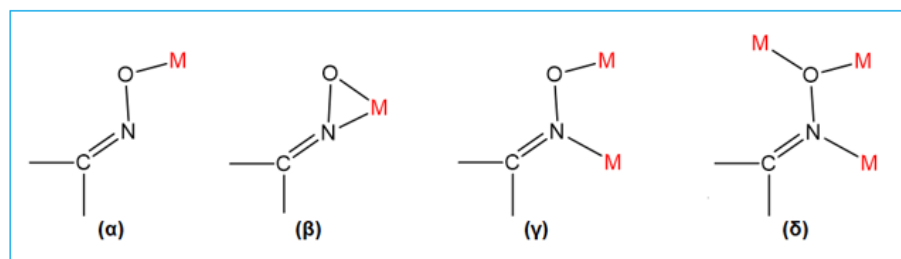


3.27 Γιατί όλα τα σταθερά ουδέτερα μεταλλοκαρβονύλια βρίσκονται στο μέσον του τομέα *d* (Ομάδες 6 – 9);

Οι Ομάδες 6 – 9 είναι οι ομάδες των Cr, Mn, Fe και Co. Παραδείγματα ουδέτερων και σχετικά σταθερών μεταλλοκαρβονυλίων είναι τα [Cr(CO)₆], [Mn₂(CO)₁₀], [Fe(CO)₅] και [Co₂(CO)₈]. Για τον σχηματισμό του δεσμού M–CO, το M πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις, όπως να βρίσκεται σε χαμηλή οξειδωτική βαθμίδα (0, +1, –1) και να διαθέτει τόσο κενά *d* τροχιακά, όσο και κατειλημμένα *d* τροχιακά (Ενότητα 4.3). Ειδικά, η δεύτερη προϋπόθεση είναι σημαντική για τη δημιουργία της ισχυρότερης συνιστώσας του δεσμού M–CO, του λεγόμενου δεσμού επαναφοράς (back-bonding). Τα εν λόγω M.M., στην οξειδωτική βαθμίδα 0, διαθέτουν και κενά και πλήρη *d* τροχιακά, απαραίτητα για τον σχηματισμό του δεσμού επαναφοράς.



3.28 Χρησιμοποιείστε τους συμβολισμούς η^n , μ_m και κατά Harris για να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω συντάξεις υποκαταστατών σε μεταλλικά κέντρα:



(α) Το άτομο-δότης O συνδέεται με ένα μεταλλικό κέντρο, άρα είναι η^1 (μονοάπτο). Δεν υπάρχει γεφύρωση, άρα ο συμβολισμός μ_m δεν θα χρησιμοποιηθεί.

Κατά Harris, έχουμε: Συνολικός αριθμός μεταλλοϊόντων $X=1$. Το άτομο O ενώνεται με ένα μεταλλικό κέντρο, άρα $Y_1=1$, ενώ το άτομο N δεν συμμετέχει σε δεσμό με το μέταλλο, άρα $Y_2=0$. Συνολικά είναι **1.10**.

(β) Το κάθε άτομο-δότης O ή N συνδέεται με το ίδιο μεταλλικό κέντρο, άρα είναι $\eta^1 : \eta^1$ (μονοάπτο). Δεν υπάρχει γεφύρωση μεταλλικών κέντρων, άρα τελικός συμβολισμός $\eta^1 : \eta^1$.

Κατά Harris, έχουμε: Συνολικός αριθμός μεταλλοϊόντων $X=1$. Το άτομο O ενώνεται με ένα μεταλλικό κέντρο, όπως και το άτομο N, άρα $Y_1=1$ και $Y_2=1$. Συνολικά είναι **1.11**.

(γ) Το κάθε άτομο-δότης O ή N συνδέεται με ένα μεταλλικό κέντρο, άρα είναι η^1 (μονοάπτο). Το δύο άτομα (O, N) γεφυρώνουν δύο μεταλλικά κέντρα, άρα ο συμβολισμός είναι μ_2 . Συνολικά είναι $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$.

Κατά Harris, έχουμε: Συνολικός αριθμός μεταλλοϊόντων $X=2$. Το κάθε άτομο-δότης ενώνεται με ένα μεταλλικό κέντρο, άρα $Y_1=1$ και $Y_2=1$. Συνολικά είναι **2.11**.

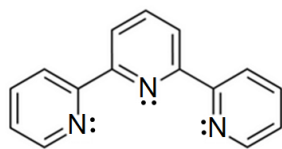
(δ) Το άτομο-δότης O συνδέεται με δύο μεταλλικά κέντρα, άρα είναι η^2 (διάπτο), ενώ το άτομο-δότης N είναι η^1 (μονοάπτο). Το δύο άτομα O και N γεφυρώνουν τρία μεταλλικά κέντρα, άρα ο συμβολισμός είναι μ_3 . Συνολικά είναι $\eta^2 : \eta^1 : \mu_3$.

Κατά Harris, έχουμε: Συνολικός αριθμός μεταλλοϊόντων $X=3$. Το άτομο-δότης O ενώνεται με δύο μεταλλικά κέντρα, άρα $Y_1=2$, ενώ το N ενώνεται με ένα μεταλλικό κέντρο, άρα $Y_2=1$. Συνολικά έχουμε **3.21**.

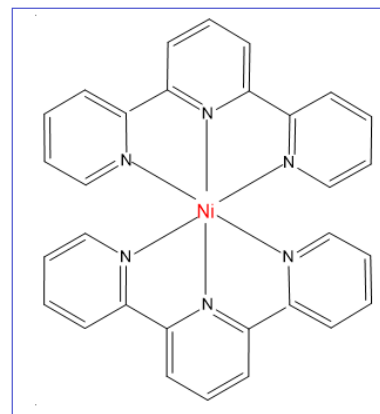


3.29 Σχεδιάστε το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$. Τι είδους και πόσους δακτυλίους διακρίνετε με συμμετοχή του Ni; (terpy = τριπυριδίνη)

Ο συντακτικός τύπος της τριπυριδίνης είναι:

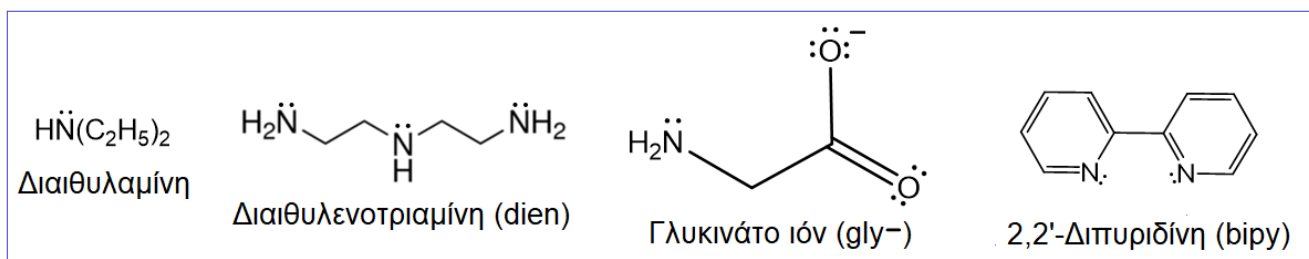


Παρατηρούμε ότι υπάρχουν τρία άτομα-δότες, δηλαδή η terpy είναι ένας τριδοντικός ουδέτερος υποκαταστάτης. Επειδή στο σύμπλοκο υπάρχουν δύο μόρια terpy, ο α.σ. του Ni^{2+} είναι 6 (σχεδόν οκταεδρικό). Στην εικονιζόμενη δομή του συμπλόκου βλέπουμε ότι υπάρχουν **4 πενταμελείς δακτύλιοι** με συμμετοχή του Ni.



3.30 Ποιοι από τους ακόλουθους υποκαταστάτες δεν μπορούν να δώσουν χηλικό σύμπλοκο με ένα μεταλλοϊόν; διαιθυλαμίνη, διαιθυλενοτριάμίνη, ανιόν γλυκίνης, διπυριδίνη. Γιατί;

Οι συντακτικοί τύποι των δεδομένων υποκαταστατών είναι:

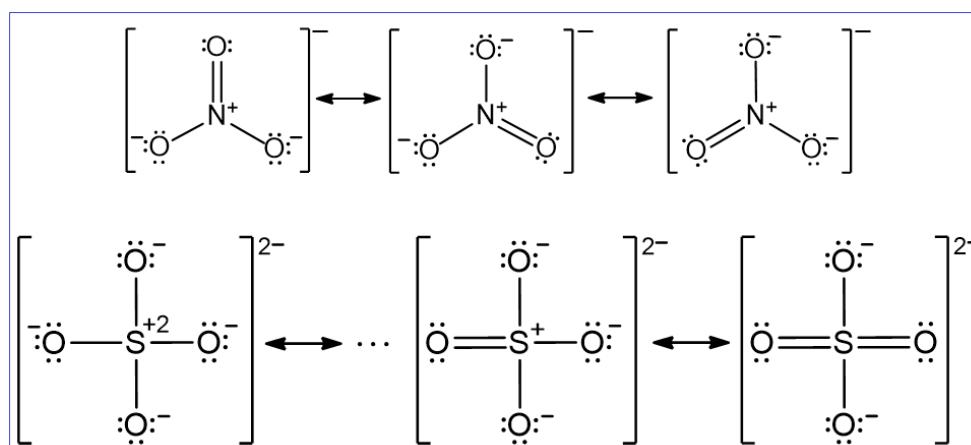


Για να σχηματιστεί χηλικό σύμπλοκο πρέπει ο υποκαταστάτης να είναι τουλάχιστον διδοντικός. Παρατηρούμε ότι μόνο η διαιθυλαμίνη είναι μονοδοντικός υποκαταστάτης και άρα μόνο αυτή δεν μπορεί να δώσει χηλικό σύμπλοκο, ενώ όλοι οι άλλοι μπορούν.



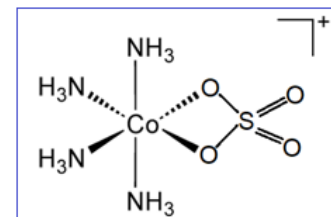
3.31 Εξηγήστε πώς τα ιόντα νιτρικό και θειικό μπορούν να δράσουν ως διδοντικοί υποκαταστάτες. Ως παράδειγμα, σχεδιάστε τη δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$. Πώς ονομάζεται το σύμπλοκο αυτό;

Το NO_3^- είναι επίπεδο τριγωνικό και το SO_4^{2-} τετραεδρικό. Αν αυτά τα ιόντα μπορούν να δράσουν ως διδοντικοί υποκαταστάτες, θα φανεί από τις δομές Lewis αυτών:



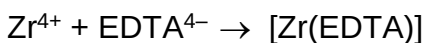
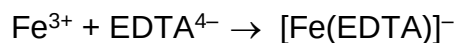
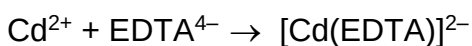
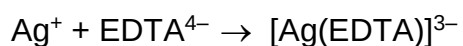
Παρατηρούμε ότι και στα δύο ιόντα υπάρχουν δύο γειτονικά άτομα Ο με φορτίο -1 , τα οποία μπορούν να προσφέρουν από 1 μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος στο κεντρικό μεταλλοϊόν. Άρα, και τα δύο ιόντα μπορούν να δράσουν ως διδοντικοί υποκαταστάτες.

Η δομή του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι το Co^{3+} . Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας των συμπλόκων, το δεδομένο σύμπλοκο θα ονομάζεται **ιόν του τετρααμμिनосульфатоκοβαλτίου(III)**.



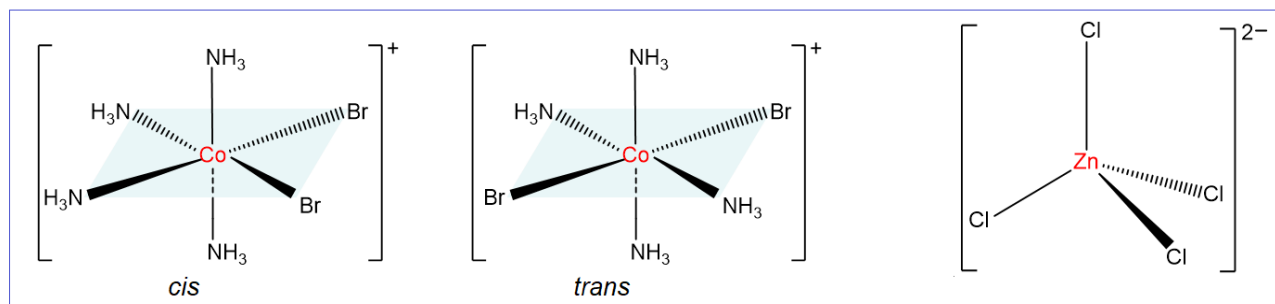
3.32 Τα σύμπλοκα M-EDTA σχηματίζονται σε αναλογία 1:1, ανεξάρτητα από το φορτίο του M. Διατυπώστε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων των μεταλλικών ιόντων Ag^+ , Cd^{2+} , Fe^{3+} και Zr^{4+} με το ιόν EDTA^{4-} .

Λαμβάνοντας υπ' όψιν, πέραν της αναλογίας 1:1, και το φορτίο των μεταλλοϊόντων, οι ζητούμενες χημικές εξισώσεις είναι οι ακόλουθες: (Όλα τα ιόντα θεωρούνται εφυδατωμένα.)



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

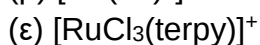
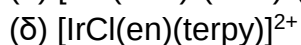
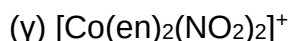
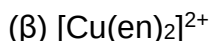
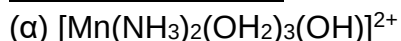
Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας, ο τύπος του συμπλόκου είναι $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$. Το κατιόν είναι το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^+$ και το ανιόν είναι το $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Ο α.σ. του Co^{3+} στο κατιόν είναι 6 και το σύμπλοκο είναι **οκταεδρικό**. Ο α.σ. του Zn^{2+} στο κατιόν είναι 4 και το σύμπλοκο είναι **τετραεδρικό**, αφού ο Zn δεν σχηματίζει επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Το κατιόν είναι του γενικού τύπου $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$ και μπορεί να είναι *cis* ή *trans*, δηλαδή εμφανίζει **γεωμετρική ισομέρεια**.



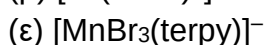
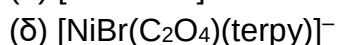
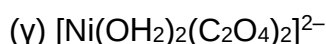
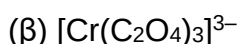
3.34 Γράψτε τους τύπους και δώστε τα ονόματα συμπλόκων *κατιόντων* στα οποία οι υποκαταστάτες είναι: (α) όλοι μονοδοντικοί, (β) όλοι διδοντικοί, (γ) δύο διδοντικοί και δύο μονοδοντικοί, (δ) ένας τριδοντικός, ένας διδοντικός και ένας μονοδοντικός (ε) ένας τριδοντικός και τρεις μονοδοντικοί. Μπορείτε να δώσετε παραδείγματα για σύμπλοκα *ανιόντα* που να ικανοποιούν τις απαιτήσεις (α) έως (ε);

Μονοδοντικοί υποκαταστάτες είναι π.χ. το H_2O , η NH_3 , τα ιόντα αλογονιδίων F^- , Cl^- , Br^- , άλλα ιόντα, όπως NO_2^- , OH^- , CN^- κ.λπ. Συνηθισμένοι διδοντικοί υποκαταστάτες είναι το οξαλικό διανιόν ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ή ox^{2-}) και η αιθυλενοδιαμίνη (en), ενώ δύο γνωστοί τριδοντικοί υποκαταστάτες είναι τριπυριδίνη (terpy) και η διαιθυλενοτριαμίνη (trien). Έτσι, έχουμε:

Σύμπλοκα κατιόντα



Σύμπλοκα ανιόντα



3.35 Ποιοι είναι οι πλέον κοινοί αριθμοί σύνταξης μεταξύ των μεταβατικών μεταλλοϊόντων; Με ποιο γεωμετρικό σχήμα συνδέονται αυτοί συνήθως;

Οι πλέον κοινοί αριθμοί σύνταξης είναι: 2, 4 και 6. Ο α.σ. 2 υποδηλώνει **γραμμική γεωμετρία**, ο α.σ. 4 υποδηλώνει **τετραεδρική ή επίπεδη τετραγωνική** γεωμετρία και ο α.σ. 6 υποδηλώνει **οκταεδρική** γεωμετρία.



3.36 Γράψτε τον συντακτικό τύπο για καθεμία από τις ακόλουθες ενώσεις.

(α) εξακυανομαγγανικό(III) κάλιο, (β) τετρακυανοψευδαργυρικό νάτριο
(γ) νιτρικό τετρααμμινοδιχλωροκοβάλτιο(III) (δ) τετραχλωροχαλκικό(II) εξααμμινοχρώμιο(III)

(α) Η κατάληξη *-ικο(ς)* υποδηλώνει ανιόν. Κεντρικό μεταλλοϊόν είναι το Mn^{3+} . Το *εξακυανο-* υποδηλώνει 6 ιόντα κυανιδίου, CN^- , ως υποκαταστάτες, οπότε το φορτίο του συμπλόκου είναι -3 και άρα χρειαζόμαστε 3 ιόντα K^+ . Έτσι, ο τύπος του συμπλόκου είναι: **$K_3[Mn(CN)_6]$** .

(β) Κεντρικό μεταλλοϊόν είναι ο Zn^{2+} . Το *τετρακυανο-* υποδηλώνει 4 ιόντα κυανιδίου, CN^- , ως υποκαταστάτες, οπότε το φορτίο του συμπλόκου είναι -2 και άρα χρειαζόμαστε 2 ιόντα Na^+ . Έτσι, ο τύπος του συμπλόκου είναι: **$Na_2[Zn(CN)_4]$** .

(γ) Εδώ το κατιόν είναι σύμπλοκο. Κεντρικό μεταλλοϊόν είναι το Co^{3+} . Το *τετρααμμινο-* υποδηλώνει 4 μόρια αμμωνίας, NH_3 , και το *διχλωρο-* δείχνει ότι υπάρχουν 2 ιόντα χλωριδίου, Cl^- , ως υποκαταστάτες, οπότε το φορτίο του συμπλόκου είναι $+1$ και άρα χρειαζόμαστε 1 αντισταθμιστικό ιόν NO_3^- . Έτσι, ο τύπος του συμπλόκου είναι: **$[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$** .

(δ) Το *τετραχλωροχαλκικό(II)*, λόγω της κατάληξης *-ικο*, είναι το ανιόν και το *εξααμμινοχρώμιο(III)* είναι το κατιόν. Κεντρικό μεταλλοϊόν στο πρώτο είναι ο Cu^{2+} , ο οποίος είναι ενωμένος με 4 ιόντα Cl^- . Έτσι, ο τύπος του ανιόντος είναι $[CuCl_4]^{2-}$ με φορτίο -2 . Το κατιόν είναι σύμπλοκο του Cr^{3+} , ενωμένο με 6 μόρια NH_3 , όπως δηλώνει το *εξααμμινο-*. Το φορτίο του συμπλόκου κατιόντος είναι $+3$ και το σύμπλοκο έχει τον τύπο $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Τελικά, ο τύπος της ένωσης (δ) είναι **$[Cr(NH_3)_6]_2[CuCl_4]_3$** .



3.37 Ποια είναι τα συστηματικά ονόματα των ενώσεων που ακολουθούν;

(α) $(NH_4)_2[CuBr_4]$, (β) $[Mo(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$, (γ) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$, (δ) $K_2[MoCl_4O]$

(α) Έχουμε 2 κατιόντα NH_4^+ , άρα το σύμπλοκο είναι ανιόν με φορτίο -2 . Επειδή τα ιόντα βρωμιδίου, Br^- , έχουν φορτίο -1 , ο Cu είναι στην οξειδωτική βαθμίδα $+2$. Το βρωμίδιο ως υποκαταστάτης ονομάζεται *βρωμο-* και επειδή τα βρωμίδια είναι 4, θα προηγείται το αριθμητικό *τετρα-*. Η κατάληξη μετά το όνομα του μετάλλου θα είναι *-ικο*, επειδή πρόκειται για ανιόν. Σύμφωνα με αυτά, το όνομα του συμπλόκου θα είναι **τετραβρωμοχαλκικό(II) αμμώνιο**.

(β) Το σύμπλοκο είναι κατιόν. Το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι το Mo^{4+} , λόγω των 4 ανιόντων (2 Br^- και 2 NO_3^-). Υπάρχουν 4 μόρια NH_3 και 2 Br^- στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Άρα, το όνομά του είναι **νιτρικό τετρααμμινοδιβρωμομολυβδένιο(IV)**.

(γ) Το σύμπλοκο είναι κατιόν. Το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι το Rh^{3+} , λόγω των 3 ανιόντων Cl^- . Υπάρχουν 4 μόρια NH_3 και 2 Cl^- στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Άρα, το όνομά του είναι **χλωρίδιο του τετρααμμινοδιχλωροροδίου(III)**.

(δ) Το σύμπλοκο είναι ανιόν με φορτίο -2 , αφού έχουμε 2 κατιόντα K^+ . Το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι το Mo^{4+} , λόγω των 4 ανιόντων Cl^- και του ανιόντος O^{2-} . Για τα 4 ιόντα Cl^- και το 1 ανιόν O^{2-} στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου, θα έχουμε το όνομα *τετραχλωροοξο-*. Αν προσθέσουμε και την κατάληξη *μολυβδενικό-*, επειδή το σύμπλοκο είναι ανιόν, τότε το πλήρες όνομα του συμπλόκου θα είναι **τετραχλωροοξομολυβδενικό(IV) κάλιο**.



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

(α) Το στερεό εξαϋδατοχλωρίδιο του χρωμίου(III) έχει τον τύπο $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Εδώ έχουμε την ειδική περίπτωση ισομέρειας ιοντισμού που λέγεται ισομέρεια ενυδάτωσης, κατά την οποία μόρια H_2O από την εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου μεταναστεύουν στην εξωτερική, αντικαθιστάμενα από εξωτερικά αντισταθμιστικά ιόντα, έτσι ώστε ο αριθμός σύνταξης του κεντρικού μεταλλοϊόντος να παραμένει σταθερός. Εν προκειμένω, τα τρία ισομερή είναι



(β) Με $AgNO_3$ καταβυθίζονται τα ιόντα Cl^- που βρίσκονται στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου. Επειδή η αναλογία των moles συμπλόκου/ $AgCl$ είναι 1:2, προφανώς το ισομερές ήταν το **$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$** που έχει 2 ιόντα Cl^- στην εξωτερική του σφαίρα.



3.39 Υπάρχει κάποιο από τα παρακάτω σύμπλοκα που να έχει οπτικά ισομερή;

Αν ναι, σχεδιάστε τα. Δώστε τα ονόματα όλων των συμπλόκων.

(α) *trans*- $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$, (β) *cis*- $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$, (γ) $[Ir(en)_3]^{3+}$, (δ) *cis*- $[Ir(OH_2)_3Cl_3]$

Το *trans*- $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ έχει επίπεδο συμμετρίας και γι' αυτό **δεν εμφανίζει οπτική ισομέρεια**. Το σύμπλοκο $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ ανήκει στον γενικό τύπο $[M(AA)_2a_2]$ και το *cis*-ισομερές του **εμφανίζει οπτική ισομέρεια**.

Το κατιόν $[Ir(en)_3]^{3+}$ ανήκει στον γενικό τύπο $[M(AA)_3]$ και αποτελεί κλασική περίπτωση συμπλόκου που **εμφανίζει οπτική ισομέρεια**.

Το *cis*- $[Ir(OH_2)_3Cl_3]$ ανήκει στον γενικό τύπο $[Ma_3b_3]$ και εμφανίζει μόνο γεωμετρική ισομέρεια. Ειδικά σε αυτή την περίπτωση το *cis*-ισομερές ονομάζεται μετωπικό (facial) και το *trans* ισημερινό (meridional).

Τα συστηματικά ονόματα των παραπάνω συμπλόκων είναι:

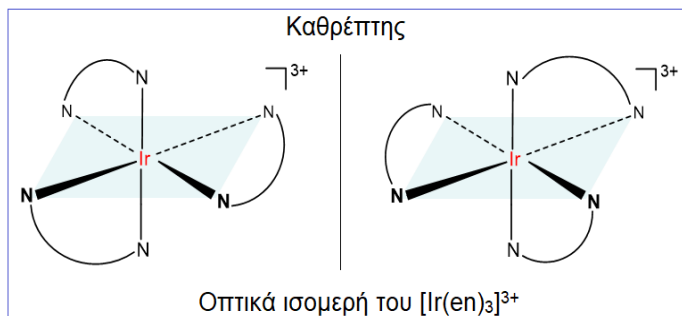
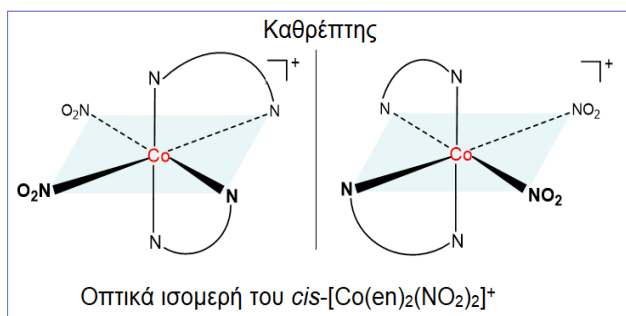
(α) **ión του *trans*-δισ(αιθυλενοδιαμινη)δινιτροκοβαλτίου(III)**

(β) **ión του *cis*-δισ(αιθυλενοδιαμινη)δινιτροκοβαλτίου(III)**

(γ) **ión του τρις(αιθυλενοδιαμινη)ιριδίου(III)**

(δ) ***cis*-τριυδατοτριχλωροϊρίδιο(III)**

Τα οπτικά ισομερή των (β) και (γ) παριστάνονται ως εξής:



3.40 Δίνεται το επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο ιόν $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$.

(α) Πώς ονομάζονται κατά IUPAC τα τέσσερα σύμπλοκα που λαμβάνονται κατά τη διαδοχική αντικατάσταση των μορίων της NH_3 από ιόντα Cl^- ;

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

Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας συμπλόκων, έχουμε:

(α) $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$: **ión του τετρααμμινοπαλλαδίου(II)**

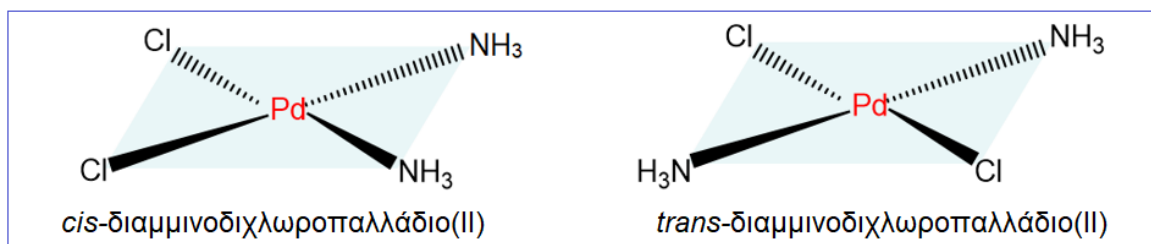
$[Pd(NH_3)_3Cl]^+$: **ión του τριαμμινοχλωροπαλλαδίου(II)**

$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$: **διαμμινοδιχλωροπαλλάδιο(II)**

$[Pd(NH_3)Cl_3]^-$: **αμμινοτριχλωροπαλλαδικό(II) ιόν**

$[PdCl_4]^{2-}$: **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 $[Ma_2b_2]$, όπου τα a και b είναι μονοδοντικοί υποκαταστάτες. Από τα παραπάνω πέντε σύμπλοκα, το $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ είναι του τύπου $[Ma_2b_2]$ και **εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια**. Τα δύο ισομερή είναι:



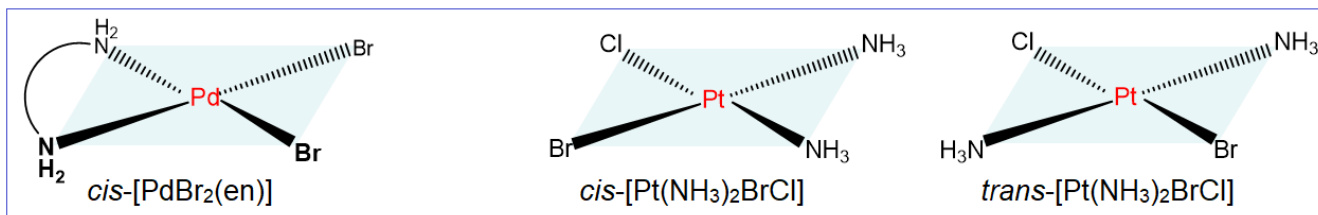
3.41 Προβλέψτε τα ισομερή που μπορούν να εμφανίσουν τα ακόλουθα σύμπλοκα και σχεδιάστε τη δομή τους.

(α) $[PdBr_2(en)]$, (β) $[Pt(NH_3)_2BrCl]$, (γ) $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$

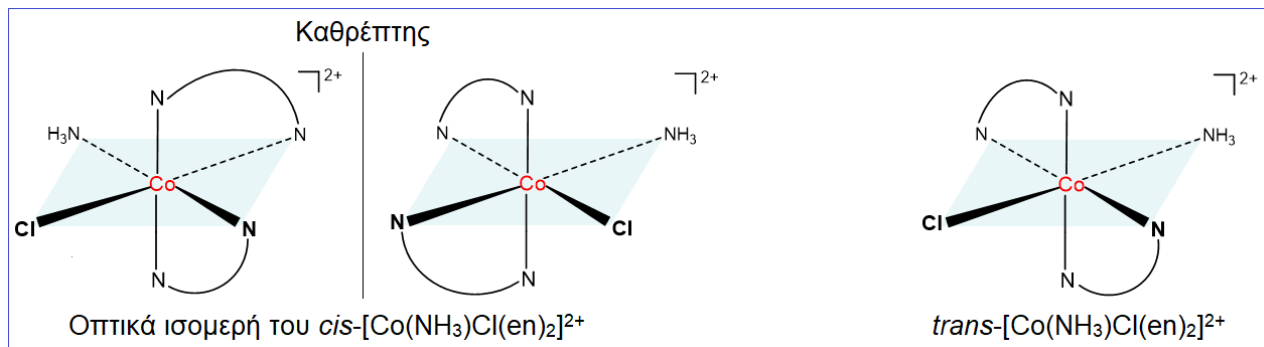
(α) Στο τετραγωνικό σύμπλοκο $[PdBr_2(en)]$ δεν είναι δυνατή η εμφάνιση ισομερών *cis-trans*, επειδή ο διδοντικός χηλικός υποκαταστάτης en (αιθυλενοδιαμίνη) καταλαμβάνει δύο γειτονικές

θέσεις του τετραγώνου. Συνεπώς, οι δύο άλλες θέσεις που απομένουν θα είναι υποχρεωτικά *cis*-.

(β) Το σύμπλοκο $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{BrCl}]$ είναι επίπεδο τετραγωνικό του γενικού τύπου $[\text{Ma}_2\text{bc}]$ και επομένως εμφανίζει *cis-trans* ισομέρεια:



(γ) Το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{en})_2]^{2+}$ έχει οκταεδρική γεωμετρία με δύο χηλικούς υποκαταστάτες (en), δηλαδή είναι του γενικού τύπου $[\text{M}(\text{AA})_2\text{bc}]$, άρα εμφανίζει *cis-trans* ισομέρεια. Από τα δύο αυτά ισομερή, μόνο το *cis*- εμφανίζει και οπτική ισομέρεια.

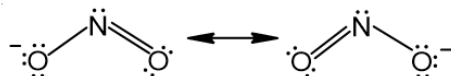


3.42 Ποιοι από τους ακόλουθους υποκαταστάτες μπορούν να συμμετέχουν σε ισομερή σύνδεσης; (α) CN^- , (β) NO_2^- , (γ) SO_2 , (δ) NO_3^- . Εξηγήστε, χρησιμοποιώντας δομές Lewis.

(α) Δομή Lewis για CN^- $[:\text{C}\equiv\text{N}:]^-$

Υπάρχουν δύο διαφορετικά άτομα (C, N) που διαθέτουν από ένα μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος και άρα το CN^- μπορεί να σχηματίσει ισομερή σύνδεσης (κυάνο-, ισοκυάνο-).

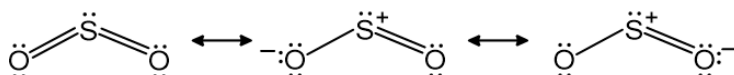
(β) Δομές Lewis για NO_2^-



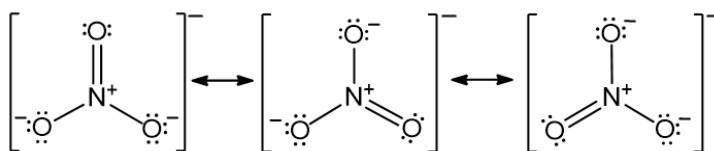
Υπάρχουν δύο διαφορετικά άτομα (N, O) που διαθέτουν μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη. Συνεπώς, το NO_2^- μπορεί να σχηματίσει ισομερή σύνδεσης (νίτρο-, νίτριτο-).

(γ) Δομές Lewis για SO_2

Υπάρχουν δύο διαφορετικά άτομα (S, O) που διαθέτουν μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη, οπότε το SO_2 μπορεί να σχηματίσει ισομερή σύνδεσης.



(δ) Δομές Lewis για NO_3^-



Επειδή και τα τρία άτομα που διαθέτουν μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη είναι ταυτόσημα (άτομα οξυγόνου), το NO_3^- δεν μπορεί να σχηματίσει ισομερή σύνδεσης.

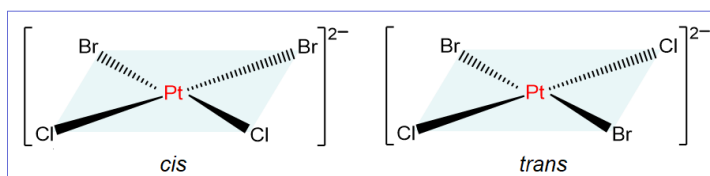


3.43 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις εμφανίζουν ισομέρεια;

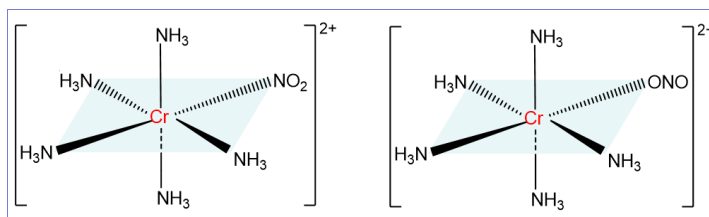
Χαρακτηρίστε τον τύπο της ισομέρειας και σχεδιάστε τα ισομερή.

(α) $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$, (β) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, (γ) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, (δ) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$

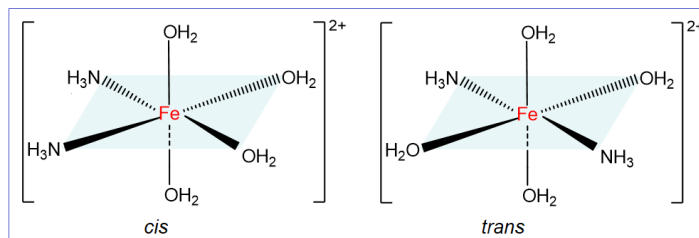
(α) $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$: Το σύμπλοκο είναι επίπεδο τετραγωνικό του γενικού τύπου $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$ και άρα θα εμφανίζει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια, όπως π.χ. το $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.



(β) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$: Το σύμπλοκο έχει 6 μονοδοντικούς υποκατάστατες και θα είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[\text{Ma}_5\text{b}]$. Το μόνο είδος ισομέρειας που μπορεί να εμφανίσει οφείλεται στον υποκαταστάτη NO_2^- , ο οποίος είναι αμφιδοντικός και μπορεί να συνταχθεί είτε μέσω του ατόμου N είτε μέσω ενός ατόμου O (ισομέρεια σύνδεσης).



(γ) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$: Το σύμπλοκο αυτό, με τον γενικό τύπο $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$, είναι ανάλογο του $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, το οποίο αποτελεί παράδειγμα οκταεδρικού συμπλόκου που εμφανίζει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια.



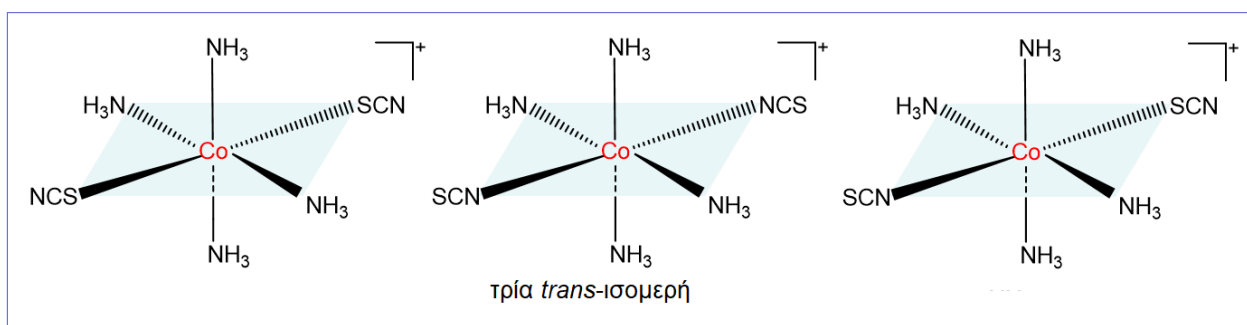
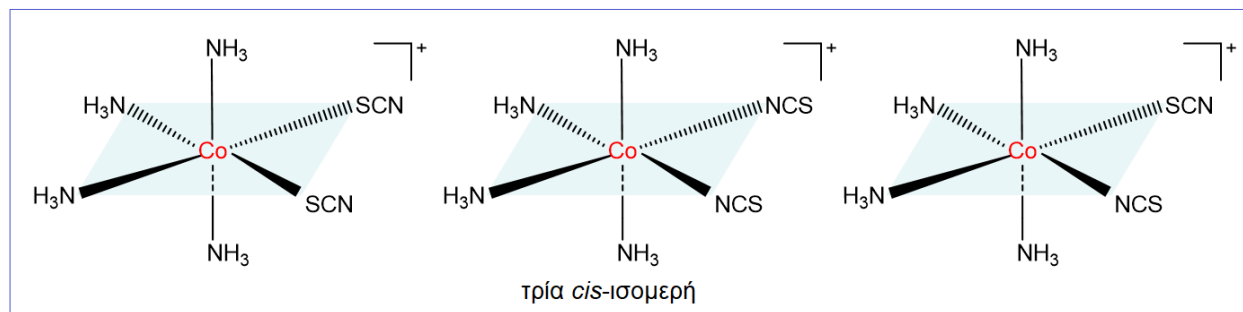
(δ) Τα σύμπλοκα του Pd^{2+} με α.σ. 4 είναι συνήθως επίπεδα τετραγωνικά, όπως του λευκοχρύσου. Σε τέτοια σύμπλοκα δεν εμφανίζεται cis – trans ισομέρεια, αν οι τρεις από τους τέσσερις υποκαταστάτες είναι ίδιοι (γενικός τύπος $[\text{Ma}_3\text{b}]$). Ισομέρεια σύνδεσης είναι επίσης αδύνατη αφού δεν υπάρχει δεύτερο άτομο στους υποκαταστάτες που να διαθέτει μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος.



3.44 Πόσα ισομερή μπορεί να εμφανίσει το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]^+$, 2, 4, 6 ή 8; Δικαιολογήστε την απάντησή σας.

Το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]^+$ ανήκει στον γενικό τύπο συμπλόκων $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$ και μπορεί να εμφανίσει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια (δύο ισομερή). Καθένα από τα δύο γεωμετρικά

ισομερή μπορεί να εμφανίσει δομική ισομέρεια (ισομέρεια σύνδεσης), επειδή ο υποκαταστάτης SCN^- είναι αμφιδοντικός και μπορεί να συνδέεται είτε μέσω του ατόμου S (ως θειοκυανάτο-υποκαταστάτης), είτε μέσω του ατόμου N (ως ισοθειοκυανάτο υποκαταστάτης). Έτσι, από το *cis*-ισομερές προκύπτουν: ένα θειοκυανάτο-, ένα ισοθειοκυανάτο και ένα θειοκυανάτο-ισοθειοκυανάτο σύμπλοκο, δηλαδή τρία cis-ισομερή. Με ανάλογο τρόπο, προκύπτουν τρία trans-ισομερή, οπότε **ο συνολικός αριθμός ισομερών είναι 6**, με τις ακόλουθες δομές:

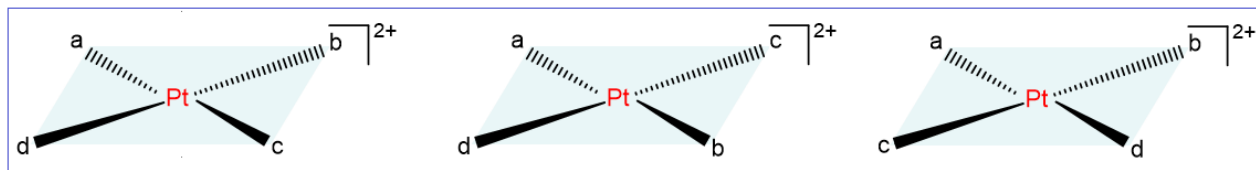


3.45 Στα παρακάτω σύμπλοκα ιόντα, τα a, b, c και d είναι τέσσερις διαφορετικοί μονοδοντικοί υποκαταστάτες.

(α) Βρείτε και σχεδιάστε τα γεωμετρικά ισομερή που αναμένονται για το επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο $[\text{Ptabcd}]^{2+}$;

(β) Τι είδους ισομέρεια θα μπορούσε να εμφανίσει το τετραεδρικό σύμπλοκο του ψευδαργύρου $[\text{Znabcd}]^{2+}$; Πώς χαρακτηρίζονται τα ισομερή και σε τι διαφέρουν μεταξύ τους;

(α) Τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα της μορφής $[\text{Mabcd}]$, όπως είναι το σύμπλοκο $[\text{Ptabcd}]^{2+}$, εμφανίζουν **τρία γεωμετρικά ισομερή** (τόσοι είναι οι διαφορετικοί συνδυασμοί των θέσεων των a, b, c και d). Για να τα σχεδιάσουμε, αρκεί να τοποθετήσουμε στο κέντρο του τετραγώνου το μέταλλο, να κρατήσουμε σταθερή τη θέση του ενός υποκαταστάτη (π.χ. του a) και να τοποθετήσουμε διαδοχικά τους άλλους υποκαταστάτες σε *trans* θέση ως προς το a:



(β) Στο τετραεδρικό σύμπλοκο $[Znabcd]^{2+}$, το κεντρικό ιόν Zn^{2+} έχει 4 διαφορετικούς υποκαταστάτες, οπότε το σύμπλοκο θα μπορούσε να εμφανίζει οπτική ισομέρεια. (Η περίπτωση είναι ανάλογη των οργανικών ενώσεων που έχουν κάποιο ασύμμετρο άτομο C.) Στην περίπτωση αυτή θα υπήρχαν 2 ισομερή χαρακτηριζόμενα ως **εναντιομερή** ή **χειρικά**. Τα οπτικά ισομερή έχουν γενικά τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Διαφέρουν μόνο στη γωνία στροφής του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός (το ένα είναι δεξιόστροφο, ενώ το άλλο είναι αριστερόστροφο).

Σημειώνουμε πάντως ότι σύμπλοκα του τύπου $[Znabcd]^{2+}$ δεν είναι γνωστά. Βέβαια, υπάρχουν μερικά τετραεδρικά σύμπλοκα του Be και του Zn, του γενικού τύπου $[M(AB)_2]$, που περιέχουν δύο ασύμμετρους διδοντικούς υποκαταστάτες και εμφανίζουν οπτική ισομέρεια, όπως το δις(βενζοϋλοακετονάτο)βηρύλλιο, $[Be(C_6H_5COCHCOCH_3)_2]$.



3.46 Ποια από τα ακόλουθα σύμπλοκα εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια;

(α) $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^+$, (β) $[Pt(NH_3)_3(CN)]^+$ (γ) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$, (δ) $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$

(α) $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^+$: Το σύμπλοκο αυτό, με τον γενικό τύπο $[Ma_4b_2]$, είναι ανάλογο του $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, το οποίο χρησιμοποιήσαμε στη θεωρία ως παράδειγμα οκταεδρικού συμπλόκου που **εμφανίζει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια**.

(β) $[Pt(NH_3)_3(CN)]^+$: Τα σύμπλοκα του Pt^{2+} με α.σ. 4 είναι συνήθως επίπεδα τετραγωνικά. Σε τέτοια σύμπλοκα **δεν εμφανίζεται cis – trans ισομέρεια**, αν οι τρεις από τους τέσσερις υποκαταστάτες είναι ίδιοι, δηλαδή αν το σύμπλοκο είναι του γενικού τύπου $[Ma_3b]$.

(γ) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$: Το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[M(AA)_2a_2]$. Τα δύο ιόντα χλωριδίου μπορούν να βρίσκονται δίπλα – δίπλα (σε θέση cis) ή να βρίσκονται αντιδιαμετρικά (σε θέση trans). Το σύμπλοκο **εμφανίζει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια**.

(δ) $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$: Το σύμπλοκο αυτό, με 6 μονοδοντικούς υποκαταστάτες, θα είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[Ma_5b]$. Τέτοια σύμπλοκα, με 5 όμοιους υποκαταστάτες στην εσωτερική σφαίρα, **δεν μπορούν να εμφανίσουν γεωμετρική ισομέρεια**.



3.47 Συμπληρώστε τον ακόλουθο πίνακα. Επιλέξτε το σωστό ισομερές από τα οκτώ σύμπλοκα που βρίσκονται κάτω από τον πίνακα, (n είναι ο αριθμός οξειδωσης του κεντρικού μετάλλου).

	Σύμπλοκο	Ισομερές	Είδος ισομέρειας	n
1	$[Ni(NH_3)_5(NO_2)]Br_2$			
2	$[Cr(NH_3)_4(OH_2)(NO_3)]Cl_2$			
3	$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$			
4	$[Co(NH_3)_5(SO_4)]Cl$			

$[Ni(NH_3)_5(NO_2)Br]Br$	$[Ni(NH_3)_5(ONO)]Br_2$	$[Cr(NH_3)_4Cl_2](NO_3) \cdot H_2O$
$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$	$[Pd(NH_3)_4][CuCl_4]$	$[Co(NH_3)_4Cl(SO_4)]NH_3$
$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$	$[Co(NH_3)_4Cl_2](NO_3) \cdot H_2O$	

Αρχικά, για τη σωστή επιλογή του ισομερούς προσέχουμε τα ισομερή, όπως λέει και το όνομά τους, να αποτελούνται από "ίσα μέρη", δηλαδή να έχουν ακριβώς τα ίδια άτομα σε είδος και σε

αριθμό. Κατόπιν, γνωρίζοντας τα είδη της δομικής ισομέρειας, προσέχουμε η ένωση που επιλέγουμε ως ισομερές να ανταποκρίνεται στον ορισμό ενός από τα τέσσερα είδη δομικής ισομέρειας.

Ο αριθμός οξείδωσης του κεντρικού ατόμου προκύπτει εύκολα, αν επισημάνουμε τα φορτία των ανιόντων που εμφανίζονται στην εσωτερική ή και εξωτερική σφαίρα του κάθε συμπλόκου (βλ. Ασκήσεις 1.33, 3.3 και 3.18). Έτσι, ο πίνακας συμπληρώνεται ως ακολούθως:

	Σύμπλοκο	Ισομερές	Είδος ισομέρειας	<i>n</i>
1	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Br}_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Br}_2$	Σύνδεσης	+3
2	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{NO}_3)]\text{Cl}_2$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ιοντισμού (ενυδάτωσης)	+3
3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$	Σύνταξης	Cu +2, Pt +2
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Cl}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$	Ιοντισμού	+3



3.48 Πόσα είναι τα πιθανά ισομερή του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου ιόντος $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NO}_2)(\text{py})]^+$, 3, 4, 6 ή 8; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.

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

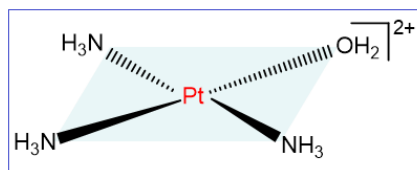
Για να βρούμε όλα τα δυνατά ισομερή, κρατάμε τη θέση ενός υποκαταστάτη (L) σταθερή και, αντιδιαμετρικά προς αυτόν, τοποθετούμε τους υπόλοιπους τρεις L, οπότε προκύπτουν 3 γεωμετρικά ισομερή (βλ. και Άσκηση 3.45). Επειδή το ιόν NO_2^- είναι αμφιδοντικός υποκαταστάτης, το καθένα από τα τρία νιτρο-σύμπλοκα μπορεί να δώσει και ένα νιτριτο-σύμπλοκο (ισομέρεια σύνδεσης) και έτσι **συνολικά θα έχουμε 6 ισομερή**.

Παρατήρηση: Η υδροξυλαμίνη, NH_2OH , ΔΕΝ είναι αμφιδοντικός υποκαταστάτης.

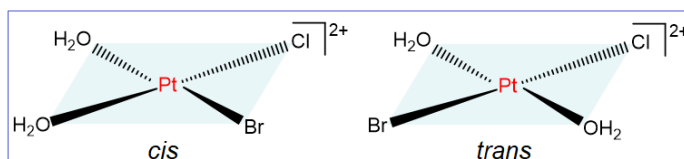


3.49 (I) Ποια από τα ακόλουθα σύμπλοκα του λευκοχρύσου εμφανίζουν στερεοϊσομέρεια; (α) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)]^{2+}$, (β) $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_2\text{BrCl}]$, (γ) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, (δ) $[\text{PtBrCl}(\text{CN})_4]^{2-}$
(II) Σχεδιάστε τους συντακτικούς τύπους των ανωτέρω συμπλόκων, καθώς και των ισομερών, όπου αυτά εμφανίζονται, και δώστε τα ονόματα όλων των ενώσεων.

(α) Το σύμπλοκο $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)]^{2+}$ είναι του γενικού τύπου $[\text{Ma}_3\text{b}]$, με α.σ. 4 και άρα η γεωμετρία του είναι τετραεδρική ή επίπεδη τετραγωνική. Όμως, ο λευκόχρυσος(II) σχηματίζει κατά κανόνα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Ο συγκεκριμένος τύπος τετραγωνικού συμπλόκου **δεν εμφανίζει στερεοϊσομέρεια**. Το όνομα του συμπλόκου είναι **ión του τριαμμινοϋδατολευκοχρύσου(II)**.



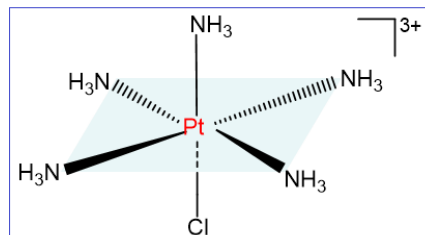
(β) Το $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_2\text{BrCl}]$ είναι επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο του Pt(II), με τον γενικό τύπο $[\text{Ma}_2\text{bc}]$ και άρα **εμφανίζει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια**.



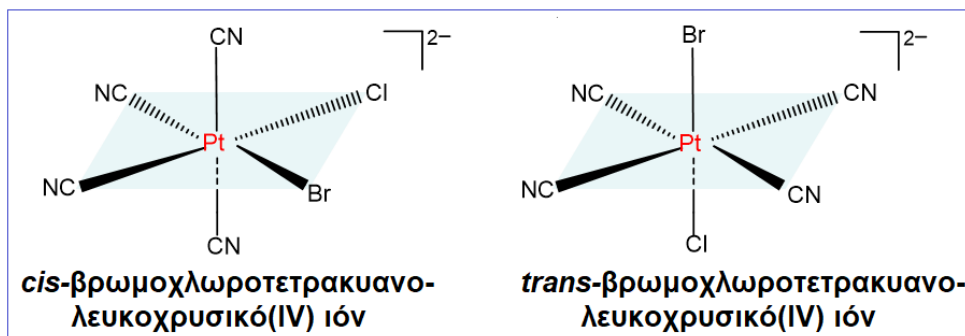
Τα ονόματα των δύο ισομερών είναι

cis-διυδατοβρωμοχλωρολευκόχρυσος(II) και **trans-διυδατοβρωμοχλωρολευκόχρυσος(II)**.

(γ) Το $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, είναι σύμπλοκο του Pt(IV), το μεταλλοϊόν έχει α.σ. 6 και το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[\text{Ma}_5\text{b}]$, με πέντε όμοιους υποκαταστάτες. Άρα, **δεν εμφανίζει κανενός είδους ισομέρεια**. Το όνομα του συμπλόκου είναι **ίόν του πεντααμμινοχλωρολευκοχρυσού(IV)**.



(δ) Το $[\text{PtBrCl}(\text{CN})_4]^{2-}$ είναι οκταεδρικό σύμπλοκο του Pt(IV), με γενικό τύπο $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$, οπότε **εμφανίζει γεωμετρική (cis-trans) ισομέρεια**. Τα δύο ισομερή, με τα ονόματά τους έχουν ως εξής:



3.50 Δίνονται τα ακόλουθα σύμπλοκα:

(α) $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, (β) $[\text{PdBr}_2(\text{en})]$, (γ) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, (δ) $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, (ε) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}$
Να ονοματίσετε τα σύμπλοκα και να βρείτε όσα σχηματίζουν ισομερή, αναφέροντας το είδος της ισομέρειας και σχολιάζοντας την ενδεχόμενη απουσία ισομερών.

Ονόματα συμπλόκων

(α) Ιόν του διαμμινοχρυσού(I)

(β) Διβρωμο(αιθυλενοδιαμίνη)παλλάδιο(II)

(γ) Ιόν του πεντααμμινονιτροκοβαλτίου(III)

(δ) Τετραχλωρομαγγανικό(II) ιόν

(ε) Βρωμίδιο του πεντααμμινοχλωροχρυσού(II)

Σχετικά με την ισομέρεια των ενώσεων σύνταξης, για τα δεδομένα σύμπλοκα ισχύουν τα ακόλουθα:

(α) Το $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ είναι γραμμικό και δεν εμφανίζει ούτε δομικά ισομερή, ούτε στερεοϊσομερή.

(β) Στο επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο $[\text{PdBr}_2(\text{en})]$, ο διδοντικός υποκαταστάτης αιθυλενοδιαμίνη (en) καταλαμβάνει δύο γειτονικές θέσεις στη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου, επειδή είναι αδύνατο να καταλάβει δύο αντιδιαμετρικές θέσεις. Κατά συνέπεια, τα δύο ιόντα Br^- θα καταλαμβάνουν τις υπόλοιπες δύο γειτονικές θέσεις στη σφαίρα σύνταξης, με αποτέλεσμα το σύμπλοκο ιόν να υιοθετεί τη cis διαμόρφωση, η δε trans διαμόρφωση να είναι αδύνατη.

(γ) Στην περίπτωση του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, ο υποκαταστάτης NO_2^- διαθέτει δύο άτομα δότες, το N και το O, και επομένως μπορεί να συμπληρωθεί με το μεταλλικό ιόν είτε μέσω του N, οπότε έχουμε το σύμπλοκο ιόν του πεντααμμινονιτροκοβαλτίου(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, είτε μέσω του ατόμου O, οπότε έχουμε το σύμπλοκο ιόν του

πεντααμμινονιτρίτοκοβαλτίου(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$. Αυτά τα δύο σύμπλοκα είναι **ισομερή σύνδεσης** (βλ. και Άσκηση 3.43 β).

(δ) Στην περίπτωση του τετραεδρικού συμπλόκου $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, οι τέσσερις υποκαταστάτες (Cl^-) είναι ίδιοι, οπότε δεν υφίστανται ούτε συντακτικά ισομερή ούτε στερεοϊσομερή.

(ε) Στην περίπτωση του συμπλόκου άλατος $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}$, τα ιόντα Cl^- και Br^- μπορούν να εναλλάσσονται μεταξύ εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας, οπότε θα έχουμε τα σύμπλοκα άλατα $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}$ [βρωμίδιο του πεντααμμινοχλωροχρωμίου(II)] και $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Cl}$ [χλωρίδιο του πεντααμμινοβρωμοχρωμίου(II)]. Τα δύο αυτά σύμπλοκα άλατα είναι **ισομερή ιοντισμού**.



3.51 Ποια σύμπλοκα ιόντα των παρακάτω ενώσεων εμφανίζουν στερεοϊσομέρεια

(α) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, (β) $\text{K}_2[\text{MnBr}_2\text{Cl}_2]$, (γ) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Br}_2$

(δ) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_3$

Υπάρχουν δύο είδη στερεοϊσομέρειας, η γεωμετρική (ή *cis-trans*) και η οπτική ισομέρεια.

Στην ένωση (α), το σύμπλοκο ιόν, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$, είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[\text{M}(\text{AA})_2\text{a}_2]$, όπου AA ο συμμετρικός διδοντικός υποκαταστάτης $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (οξαλικό διανιόν, ox^{2-}).

Τέτοια σύμπλοκα εμφανίζουν **οπτική ισομέρεια**.

Το σύμπλοκο (β), $[\text{MnBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$, είναι τετραεδρικό του γενικού τύπου $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$ και δεν εμφανίζει κανενός είδους ισομέρεια.

Στην ένωση (γ), το σύμπλοκο ιόν είναι οκταεδρικό του γενικού τύπου $[\text{Ma}_5\text{b}]$ και δεν εμφανίζει ούτε γεωμετρική ούτε οπτική ισομέρεια.

Στην ένωση (δ), το σύμπλοκο ιόν, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ ή $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ είναι οκταεδρικό, του γενικού τύπου $[\text{M}(\text{AA})_3]$, όπου AA ο συμμετρικός διδοντικός υποκαταστάτης $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (αιθυλενοδιαμίνη, en). Τέτοια σύμπλοκα εμφανίζουν **οπτική ισομέρεια** (κλασική περίπτωση).



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

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

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

Τα σύμπλοκα (β) και (δ) δεν διαθέτουν κάποιον αμφιδοντικό υποκαταστάτη και γι' αυτό δεν μπορούν να δώσουν ισομερή σύνδεσης ή κάποιο άλλο είδος δομικής ισομέρειας.



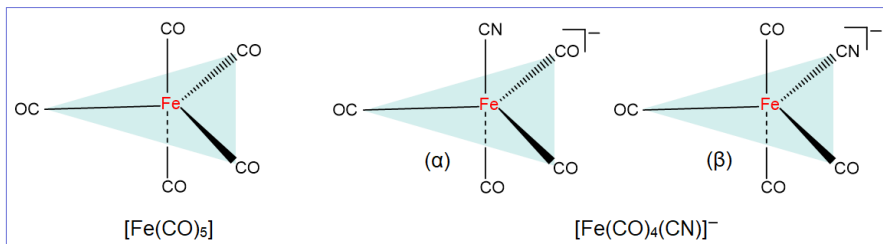
3.53 Δίνεται το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. (α) Ποιος είναι ο αριθμός οξειδωσης του σιδήρου; (β) Ποιο είναι το συστηματικό όνομα του συμπλόκου; (γ) Αν ένα μόριο CO αντικατασταθεί από ένα ιόν CN^- , ποιος θα είναι ο τύπος και το όνομα του νέου συμπλόκου; (δ) Πόσα γεωμετρικά ισομερή προβλέπονται για το νέο σύμπλοκο;

(α) Επειδή η καρβονυλομάδα (CO) είναι ουδέτερος υποκαταστάτης, ο **α.ο.** του Fe είναι **μηδέν (0)**.

(β) Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας συμπλόκων (Ενότητα 3.5), το συστηματικό όνομα του συμπλόκου είναι **πεντακαρβονυλοσίδηρος(0)**.

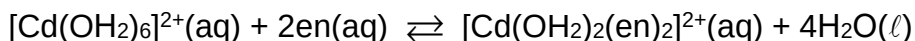
(γ) Με αντικατάσταση ενός μορίου CO από ένα ιόν CN⁻ προκύπτει το σύμπλοκο [Fe(CO)₄(CN)]⁻. Το νέο σύμπλοκο ονομάζεται **τετρακαρβονυλοκυανοσιδηρικό(-1) ιόν**.

(δ) Η δομή του [Fe(CO)₅] είναι τριγωνική διπυραμιδική (Πίν. 3.3). Στην τριγωνική διπυραμίδα, οι πέντε θέσεις των υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μέταλλο δεν είναι όλες ισότιμες μεταξύ τους, δηλαδή υπάρχουν δύο αξονικές και τρεις ισημερινές θέσεις. Γι' αυτό, περιμένουμε την εμφάνιση **δύο ισομερών** για το σύμπλοκο [Fe(CO)₄(CN)]⁻, ένα αξονικό (α) και ένα ισημερινό (β).



3.54 Πώς ερμηνεύεται θερμοδυναμικά το χηλικό φαινόμενο;

Για τη θερμοδυναμική ερμηνεία του χηλικού φαινομένου χρησιμοποιούμε τις μεταβολές εντροπίας ΔS° . Όταν σχηματίζεται ένας χηλικός δακτύλιος, ένα χηλικό μόριο εκτοπίζει δύο ή και περισσότερα μόρια H₂O, ανάλογα με τη δοντικότητα του, με αποτέλεσμα στα προϊόντα να έχουμε περισσότερα μόρια από ό,τι στα αντιδρώντα. Για παράδειγμα, στην αντίδραση σχηματισμού του χηλικού συμπλόκου [Cd(OH₂)₂(en)₂]²⁺ κατά την αντίδραση



έχουμε 3 αντιδρώντα μόρια, αλλά 5 προϊόντα μόρια. Η αύξηση των προϊόντων μορίων στην περίπτωση σχηματισμού χηλικού συμπλόκου ισοδυναμεί με αύξηση της εντροπίας του συστήματος. Ως αποτέλεσμα, η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs του συμπλόκου ΔG° γίνεται, βάσει του τύπου $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, πιο αρνητική (λιγότερο θετική) από εκείνη του μη χηλικού συμπλόκου με την ίδια ΔH° . Επειδή $K_f = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$, όσο πιο αρνητική γίνεται η ΔG° , τόσο αυξάνει η K_f , δηλαδή τόσο σταθερότερο γίνεται το σύμπλοκο.



3.55 Το σύμπλοκο [Cu(NH₃)₄]²⁺ σχηματίζεται κατά την αντίδραση [Cu(OH₂)₄]²⁺(aq) + 4NH₃(aq) $\rightleftharpoons$ [Cu(NH₃)₄]²⁺(aq) + 4H₂O(ℓ) (1). Όμως, η αντικατάσταση των μορίων H₂O από μόρια NH₃ λαμβάνει χώρα σταδιακά σε 4 βήματα (βλ. Εξισώσεις 3.18 και 3.19). Κάθε στάδιο χαρακτηρίζεται από μια σταθερά ισορροπίας K . (α) Διατυπώστε την έκφραση της K_f για τη συνολική αντίδραση (1), καθώς και τις εκφράσεις των σταθερών K_1 , K_2 , K_3 και K_4 . (β) Βρείτε τη σχέση που συνδέει την K_f με τις επιμέρους σταθερές. Αν οι τιμές των σταθερών κάθε σταδίου αντίδρασης είναι $K_1 = 1,9 \times 10^4$, $K_2 = 3,9 \times 10^3$, $K_3 = 1,0 \times 10^3$ και $K_4 = 1,5 \times 10^2$, υπολογίστε την τιμή της σταθεράς K_f για τη συνολική αντίδραση (1).

(α) Συνολική αντίδραση: [Cu(OH₂)₄]²⁺(aq) + 4NH₃(aq) $\rightleftharpoons$ [Cu(NH₃)₄]²⁺(aq) + 4H₂O(ℓ) (1)

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

1ο Στάδιο αντικατάστασης: $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,9 \times 10^4$$

2ο Στάδιο αντικατάστασης: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 3,9 \times 10^3$$

3ο Στάδιο αντικατάστασης: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,0 \times 10^3$$

4ο Στάδιο αντικατάστασης: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,5 \times 10^2$$

(β) Αν πολλαπλασιάσουμε τις παραπάνω τέσσερις εξισώσεις κατά μέλη, θα λάβουμε τη σταθερά K_f για τη συνολική αντίδραση (1):

$$\begin{aligned} K_f &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \\ &= (1,9 \times 10^4)(3,9 \times 10^3)(1,0 \times 10^3)(1,5 \times 10^2) = \mathbf{1,1 \times 10^{13}} \end{aligned}$$

❖

3.56 Για την αντίδραση $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$, η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs ΔG° βρέθηκε ίση με $-41,0 \text{ kJ/mol}$. Υπολογίστε τη σταθερά K_f της αντίδρασης.

Είδαμε στη θεωρία (Ενότητα 3.7), ότι η σταθερά σχηματισμού K_f συνδέεται με τη ΔG° μέσω της σχέσης $K_f = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$. Από αυτήν, με κατάλληλο μαθηματικό μετασχηματισμό, και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και $T = 298 \text{ K}$, προκύπτει

$$\log K_f = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT} = -\frac{-41,0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2,303(8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 7,19$$

Άρα, $K_f = 1,5 \times 10^7$

❖

3.57 Το ιόν Au^+ σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα με φωσφίνες και ιόντα CN^- (π.χ. $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), όχι όμως με ιόντα O^{2-} ή F^- . Επίσης, η ένωση AuI είναι σταθερή, ενώ η ένωση AuF δεν απομονώθηκε ποτέ. Ποια εξήγηση δίνετε;

Το ιόν Au^+ , με εξωτερική δομή $5d^{10}$, είναι ένα πολύ μαλακό οξύ και σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με μαλακές βάσεις, όπως είναι οι φωσφίνες, PR_3 , και το ιόν CN^- . Ομοίως, μαλακή βάση είναι και το ιόν I^- , γι' αυτό και η ένωση AuI είναι επίσης σταθερή. Αντίθετα, τα ιόντα O^{2-} και F^- είναι πολύ σκληρές βάσεις, γεγονός που εξηγεί τη μη ύπαρξη της ένωσης AuF .



3.58 Γιατί οι πενταμελείς χηλικοί δακτύλιοι στα σύμπλοκα με διδοντικούς υποκαταστάτες είναι σταθερότεροι από τους εξαμελείς και τους τετραμελείς;

Ένας πενταμελής χηλικός δακτύλιος που σχηματίζει το κεντρικό μεταλλοϊόν M^{n+} με ένα διδοντικό υποκαταστάτη, όπως π.χ. η αιθυλενοδιαμίνη ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) έχει πολύ μικρή τάση δακτυλίου, καθόσον η γωνία στο κανονικό πεντάγωνο είναι 108° , πολύ κοντά στη γωνία του κανονικού τετραέδρου ($109^\circ 28'$) που σχηματίζουν (κατά προσέγγιση) οι δεσμοί $\text{C}-\text{C}$. Αλλά και οι γωνίες δεσμών $\text{C}-\text{N}$ της αιθυλενοδιαμίνης δεν απέχουν πολύ από αυτή την τιμή. Η τάση δακτυλίου στους εξαμελείς δακτυλίους είναι μεν μεγαλύτερη από αυτή που έχουμε στους πενταμελείς, αλλά όχι ιδιαίτερα μεγάλη, όπως συμβαίνει με τους τετραμελείς και πολύ χειρότερα με τους τριμελείς δακτυλίους. Πηγαίνοντας προς μεγαλύτερους δακτυλίους (7-μελείς, 8-μελείς κ.λπ.), η ευκολία σύνταξης του δεύτερου ατόμου-δότη του υποκαταστάτη μειώνεται ταχύτατα. Αυτό σημαίνει ότι ο σχηματισμός τέτοιων δακτυλίων δεν ευνοείται θερμοδυναμικά ή αλλιώς, αν τέτοιοι δακτύλιοι σχηματιστούν θα είναι ασταθείς.



3.59 Γιατί παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα σύμπλοκα με αιθέρες-στέμματα; Δώστε ένα παράδειγμα.

Οι αιθέρες-στέμματα $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n$ σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα ακόμα και με τα βαριά αλκαλιμέταλλα, τα οποία συνήθως δείχνουν μικρή τάση σχηματισμού συμπλόκων. Αυτά τα σύμπλοκα είναι τόσο σταθερά, ώστε άλατα αλκαλιμετάλλων MX , παρουσία αιθέρων-στεμμάτων (Σχ. 3.7 και 3.18), να διαλύονται ακόμα και σε μη πολικούς διαλύτες. Παράδειγμα αποτελεί το άλας KMnO_4 , το οποίο διαλύεται στο νερό αλλά δεν διαλύεται στο βενζόλιο. Όμως, παρουσία του αιθέρα 18-στέμμα-6, σχηματίζεται το σύμπλοκο $[\text{K}(18\text{-στέμμα-6})\text{MnO}_4]$, το οποίο διαλύεται στο βενζόλιο ή άλλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Το ίδιο ισχύει και για τη βάση KOH . Κάτι τέτοιο είναι χρήσιμο στην Οργανική Χημεία διότι διευκολύνει αντιδράσεις οξειδωσης, αλλά και αντιδράσεις με ισχυρές βάσεις.

Επίσης, οι αιθέρες-στέμματα χρησιμοποιούνται ευρέως σε οργανικές και οργανο-μεταλλικές αντιδράσεις, όταν η επιδιαιλύτωση ιόντων αλκαλιμετάλλων μπορεί να βελτιώσει τις ταχύτητες των αντιδράσεων.



3.60 Πότε ένα σύμπλοκο χαρακτηρίζεται ως αδρανές, πότε ως ευκίνητο; Δώστε μερικά παραδείγματα αδρανών και ευκίνητων συμπλόκων.

Η ικανότητα ενός συγκεκριμένου συμπλόκου να εμπλέκεται σε αντιδράσεις που καταλήγουν στην αντικατάσταση ενός ή περισσότερων υποκαταστατών από άλλους, στην εσωτερική του

σφαίρα σύνταξης, ονομάζεται ευκίνησις. Εκείνα τα σύμπλοκα για τα οποία τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι πολύ ταχείες ονομάζονται **ευκίνητα**, ενώ εκείνα για τα οποία οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν βραδέως ή καθόλου ονομάζονται **αδρανή**. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι αυτοί οι δύο όροι αναφέρονται στις ταχύτητες των αντιδράσεων και δεν θα πρέπει να συγχέονται με τους όρους «σταθερό» και «ασταθές», οι οποίοι αναφέρονται στη θερμοδυναμική τάση χημικών ειδών να υφίστανται σε συνθήκες ισορροπίας.

Το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, σε όξινο διάλυμα, είναι θερμοδυναμικά ασταθές, αλλά κινητικά αδρανές, με αποτέλεσμα να διατηρείται ανέπαφο στο όξινο περιβάλλον για πολλές μέρες. Αντίθετα, το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ είναι θερμοδυναμικά πολύ σταθερό, αλλά κινητικά πολύ ευκίνητο, με αποτέλεσμα η ταχύτητα ανταλλαγής των ιόντων CN^- από επισημασμένα ιόντα $^{14}\text{CN}^-$ να είναι πολύ μεγάλη. Άλλο παράδειγμα θερμοδυναμικά σταθερού, αλλά κινητικά ευκίνητου (σε όξινο περιβάλλον) συμπλόκου είναι το $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]^{2+}$. Τέλος, τα σύμπλοκα $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ και $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ είναι αδρανή, ενώ τα $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ και $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_5\text{py}]^{2+}$ είναι ευκίνητα.



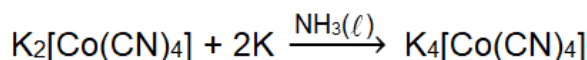
3.61 Αναφέρετε τις σημαντικότερες παραμέτρους που παίζουν ρόλο στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων.

Στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων σημαντικό ρόλο παίζουν: η **οξειδωτική κατάσταση**, ο **αριθμός σύνταξης** και η **γεωμετρία σύνταξης** του συμπλοκοποιημένου μεταλλοϊόντος. Επίσης, οι πειραματικές συνθήκες, όπως ο διαλύτης, η θερμοκρασία, η γραμμομοριακή αναλογία αντιδρώντων, η συγκέντρωση κ.λπ., πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν.



3.62 Διατυπώστε τη χημική εξίσωση για τη σύνθεση του $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$ σε υγρή αμμωνία. Ποιο είναι το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της ένωσης και των αναλόγων της;

Η ζητούμενη χημική εξίσωση είναι ανάλογη εκείνης του $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ που είδαμε στη θεωρία (Ενότητα 3.8):

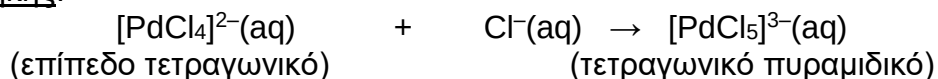


Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της ένωσης και των αναλόγων της είναι ότι ο αριθμός οξείδωσης του κεντρικού μετάλλου είναι μηδέν. Αυτό τα καθιστά ισχυρά αναγωγικά μέσα. Οξειδώνονται τόσο από τον αέρα (O_2), όσο και από το νερό ελευθερώνοντας H_2 .

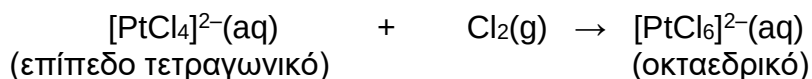


3.63 Πώς μεταβάλλεται ο αριθμός σύνταξης του κεντρικού μετάλλου σε μια αντίδραση προσθήκης, αντικατάστασης ή διάστασης; Αναφέρετε από ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση, διατυπώνοντας και την αντίστοιχη χημική εξίσωση.

Αντίδραση απλής προσθήκης:

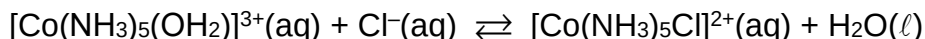


Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης:



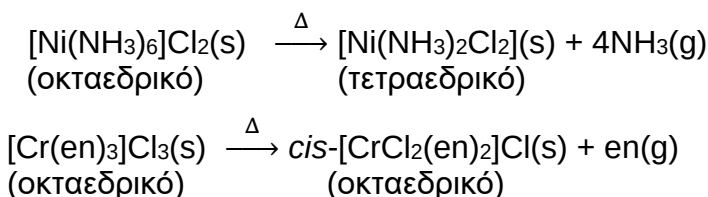
Και στις δύο αντιδράσεις, ο α.σ. του κεντρικού μεταλλοϊόντος μεταβάλλεται. Μάλιστα στη δεύτερη αλλάζει και ο α.ο. του Pt (από +2 σε +4).

Αντίδραση αντικατάστασης:



Ο αριθμός σύνταξης του Co^{3+} δεν μεταβάλλεται.

Αντιδράσεις διάστασης:

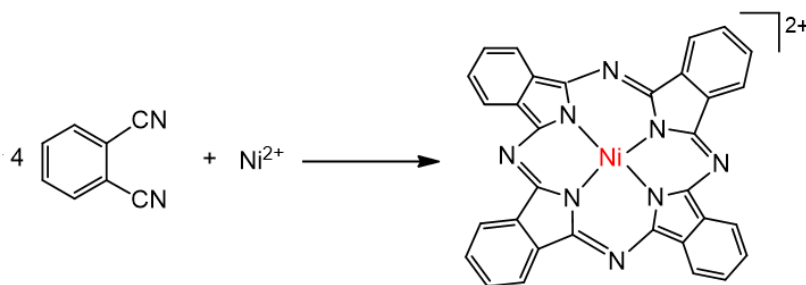


Στην πρώτη αντίδραση διάστασης, ο αριθμός σύνταξης του Ni^{2+} μεταβάλλεται από 6 σε τέσσερα, ενώ στη δεύτερη, ο αριθμός σύνταξης του Cr^{3+} διατηρείται σταθερός (6).



3.64 Ποιες αντιδράσεις ονομάζουμε template; Δώστε ένα παράδειγμα σύνθεσης template.

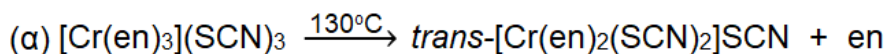
Οι **αντιδράσεις template** είναι μια κατηγορία αντιδράσεων, κατά τις οποίες «συναρμολογείται» ένας μακροκυκλικός υποκαταστάτης από μικρότερα μόρια, συντεταγμένα στο μεταλλοϊόν. Το παράδειγμα που ακολουθεί, ξεκινάει με τη σύνταξη τεσσάρων μορίων 1,2-δικυανοβενζολίου στο ιόν Ni^{2+} και την επακόλουθη αντίδραση αυτών των υποκαταστατών προς έναν μακροκυκλικό υποκαταστάτη συντεταγμένον στο Ni^{2+} , σε ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο:



Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή μιας εκπληκτικής ποικιλίας μακροκυκλικών υποκαταστατών.



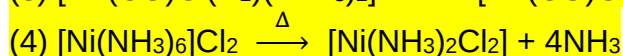
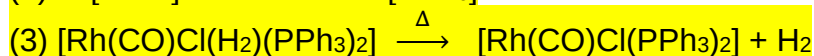
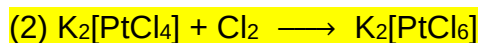
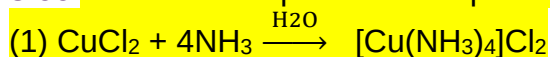
3.65 Πράσινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$ λαμβάνονται με θέρμανση του $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_3$ ακριβώς στους 130°C . (α) Διατυπώστε τη σχετική χημική εξίσωση. (β) Σε ποια κατηγορία συνθετικών αντιδράσεων ανήκει η συγκεκριμένη παρασκευή; Αναφέρετε τυχόν μεταβολές σε αριθμό σύνταξης και αριθμό οξείδωσης του κεντρικού μεταλλοϊόντος.



(β) Πρόκειται για μια **αντίδραση διάστασης**, χωρίς μεταβολή του αριθμού σύνταξης (6) και του αριθμού οξείδωσης (+3) του κεντρικού μεταλλοϊόντος.



3.66 Δίνονται οι παρακάτω αντιδράσεις παρασκευής συμπλόκων:



Σε ποιες κατηγορίες συνθετικών μεθόδων ταξινομούνται αυτές οι αντιδράσεις; Σε ποιες περιπτώσεις αλλάζει ο αριθμός σύνταξης ή ο αριθμός οξείδωσης του κεντρικού μετάλλου; Ποια είναι η γεωμετρία των προϊόντων συμπλόκων;

(1) Είναι **αντίδραση αντικατάστασης**. Ο αριθμός σύνταξης του χαλκού από 2 γίνεται 4, ενώ ο αριθμός οξείδωσης (+2) δεν αλλάζει. Το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ είναι τετραεδρικό.

(2) Πρόκειται για **αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης**. Ο α.σ. του Pt αυξάνεται από 4 σε 6. Επίσης, και ο α.ο. του Pt αλλάζει από +2 σε +4. Το σύμπλοκο $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ είναι οκταεδρικό.

(3) Πρόκειται για αντίδραση **αναγωγικής απόσπασης**. Ο α.σ. του Rh, από 6 μειώνεται σε 4 και ο α.ο. από +3 σε +1. Το προϊόν $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.

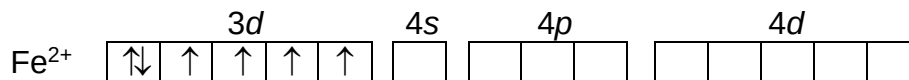
(4) Είναι **αντίδραση διάστασης**. Ο α.σ. του Ni μειώνεται από 6 σε 4, ενώ ο α.ο. (+2) μένει αμετάβλητος. Το $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ είναι επίπεδο τετραγωνικό.



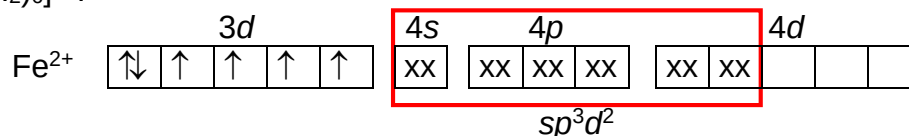
4 Ο δεσμός στα σύμπλοκα – Εφαρμογές συμπλόκων

4.1 Το σύμπλοκο ιόν $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ είναι οκταεδρικό και παραμαγνητικό. Περιγράψτε διαγραμματικά τον σχηματισμό αυτού του συμπλόκου σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους.

Κεντρικό μεταλλοϊόν στο σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ είναι ο Fe^{2+} . Αρχικά, χρειαζόμαστε την ηλεκτρονική δομή του ελεύθερου ιόντος Fe^{2+} . Στη θεμελιώδη κατάσταση, η ηλεκτρονική δομή του ατόμου Fe είναι $[\text{Ar}]3d^64s^2$ και άρα ο Fe^{2+} έχει τη δομή $[\text{Ar}]3d^6$. Το αντίστοιχο διάγραμμα ατομικών τροχιακών είναι:



Ο αριθμός σύνταξης είναι 6, οπότε χρειαζόμαστε έξι κενά υβριδικά τροχιακά, δηλαδή τόσα όσοι είναι και οι υποκαταστάτες. Επειδή το σύμπλοκο είναι παραμαγνητικό, θα αφήσουμε τα 3d τροχιακά με τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια ως έχουν και θα χρησιμοποιήσουμε τα αμέσως επόμενα έξι κενά τροχιακά, δηλαδή το 4s, τα 4p και δύο από τα έξι 4d τροχιακά. Αυτά συνδυάζονται μεταξύ τους και δίνουν έξι οκταεδρικής συμμετρίας ισότιμα υβριδικά τροχιακά του τύπου sp^3d^2 . Σε αυτά, καθένας από τους έξι υποκαταστάτες (έξι μόρια H_2O) θα προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων (xx) και θα σχηματιστούν έξι ομοιοπολικοί δεσμοί σύνταξης Fe–OH₂ που έχουμε στο $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$:



Επειδή τα δύο d τροχιακά προέρχονται από τον εξωτερικό ηλεκτρονικό φλοιό ($n = 4$), τα τροχιακά χαρακτηρίζονται ως sp^3d^2 και το $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]$ ως σύμπλοκο εξωτερικών τροχιακών. Ο τύπος υβριδισμού παραπέμπει σε οκταεδρική γεωμετρία, όπως άλλωστε περιμέναμε, λόγω του αριθμού σύνταξης έξι.

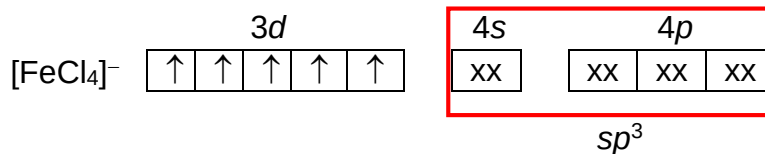


4.2 Το σύμπλοκο ιόν $[\text{FeCl}_4]^-$ έχει τετραεδρική γεωμετρία. Χρησιμοποιείτε τη θεωρία του δεσμού σθένους για να ερμηνεύσετε τους δεσμούς στο δεδομένο σύμπλοκο και να βρείτε πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει.

Ακολουθούμε την ίδια μέθοδο που περιγράψαμε λεπτομερώς στην Άσκηση 4.1. Επειδή πρόκειται για σύμπλοκο του Fe^{3+} , βρίσκουμε πρώτα την εξωτερική ηλεκτρονική δομή του Fe^{3+} : Αυτή είναι $[\text{Ar}]3d^5$. Διαγραμματικά, η δομή παριστάνεται ως εξής:



Το δεδομένο σύμπλοκο είναι τετραεδρικό. Άρα, το ιόν Fe^{3+} χρησιμοποιεί τέσσερα κενά sp^3 υβριδικά τροχιακά, τα οποία συμπληρώνονται με τέσσερα ηλεκτρονικά ζεύγη (xx) τεσσάρων ιόντων Cl^- :

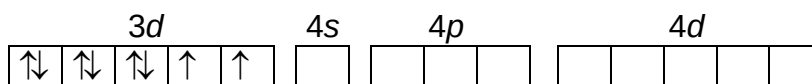


Το σύμπλοκο $[FeCl_4]^-$ διαθέτει 5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια (όσα και το ελεύθερο ιόν Fe^{3+}) είναι δηλαδή σύμπλοκο υψηλού spin.



4.3 Δείξτε ότι όλα τα οκταεδρικά σύμπλοκα του $Ni(II)$ πρέπει να είναι σύμπλοκα εξωτερικών τροχιακών.

Η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του Ni^{2+} είναι $3d^8$ ή διαγραμματικά



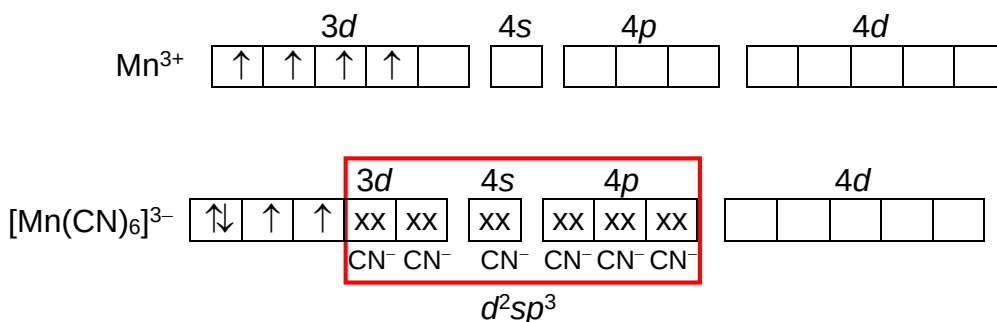
Με σύζευξη των δύο μονήρων $3d$ ηλεκτρονίων, το Ni^{2+} μπορεί να ελευθερώσει και να διαθέσει για δεσμό με υποκαταστάτη δότη ζεύγους ηλεκτρονίων ένα μόνο $3d$ τροχιακό. Όμως, για τον οκταεδρικό υβριδισμό d^2sp^3 απαιτούνται δύο κενά $3d$ τροχιακά (πέραν του ενός $4s$ και των τριών $4p$). Άρα, η μοναδική δυνατότητα που απομένει στο Ni^{2+} είναι να κάνει χρήση δύο εξωτερικών d τροχιακών (δηλαδή του υποφλοιού $4d$), οπότε ο υβριδισμός του θα χαρακτηρίζεται ως sp^3d^2 .



4.4 Η μαγνητική ροπή λόγω spin του $[Mn(CN)_6]^{3-}$ είναι 2,8 BM και του $[MnBr_4]^{2-}$ 5,9 BM. Να βρεθούν οι γεωμετρίες των δύο αυτών συμπλόκων βάσει της θεωρίας του δεσμού σθένους.

Από τον τύπο $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$, όπου μ_s η μαγνητική ροπή λόγω spin και n ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, βρίσκουμε: για $\mu_s = 2,8$ BM, $n = 2$ και για $\mu_s = 5,9$ BM, $n = 5$. Άρα, το $[Mn(CN)_6]^{3-}$ διαθέτει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ το $[MnBr_4]^{2-}$ πέντε. Σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους, στις μαγνητικές αυτές ιδιότητες των συμπλόκων θα αντιστοιχούν τα ακόλουθα διαγράμματα:

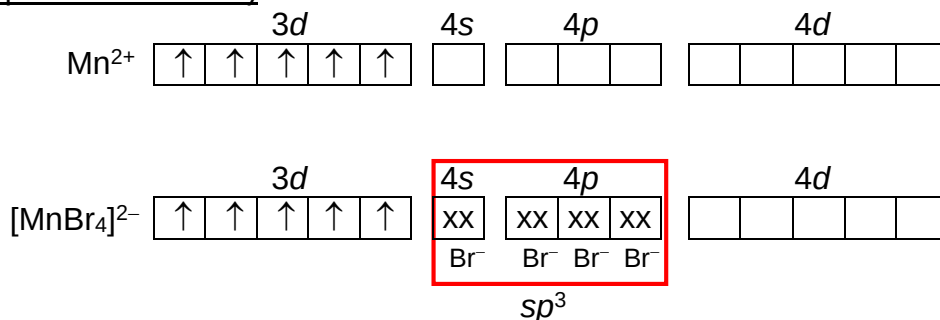
$[Mn(CN)_6]^{3-}$ (σύμπλοκο του Mn^{3+})



Παρατηρούμε ότι για να έχουμε δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, θα πρέπει να υβριδοποιηθούν δύο από τα πέντε $3d$ τροχιακά, το $4s$ και τα τρία $4p$ ατομικά τροχιακά του Mn^{3+} . Αυτά δίνουν έξι ισότιμα υβριδικά τροχιακά του τύπου d^2sp^3 , τα οποία είναι κενά και καταλαμβάνονται από έξι

μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη των έξι υποκαταστατών (ιόντα CN^-). Υβριδισμός d^2sp^3 σημαίνει **οκταεδρική γεωμετρία**.

$[\text{MnBr}_4]^{2-}$ (σύμπλοκο του Mn^{2+})



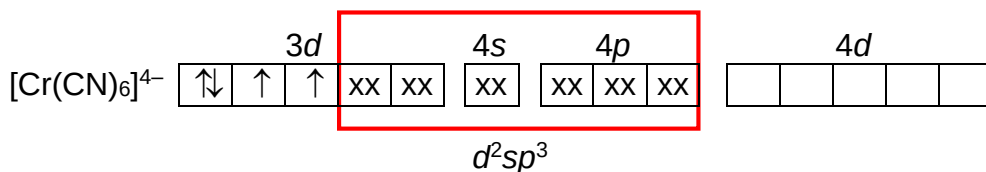
Εδώ, για να έχουμε πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια, θα πρέπει να αφήσουμε τα 3d ως έχουν και να συνδυάσουμε το 4s με τα τρία 4p ατομικά τροχιακά του Mn^{2+} . Αυτά θα δώσουν τέσσερα ισότιμα υβριδικά τροχιακά του τύπου sp^3 , τα οποία θα καταληφθούν από τέσσερα μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη των τεσσάρων υποκαταστατών (ιόντα Br^-). Υβριδισμός sp^3 σημαίνει **τετραεδρική γεωμετρία**.



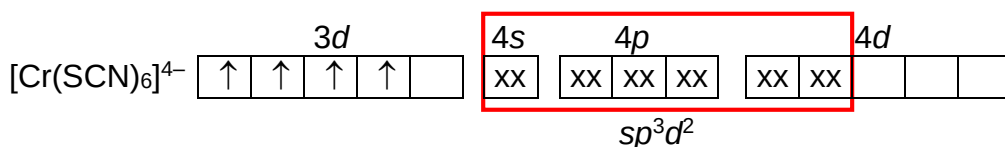
4.5 Το πείραμα δείχνει ότι το σύμπλοκο ιόν $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ είναι παραμαγνητικό με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Το ανάλογο σύμπλοκο $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{4-}$ είναι, επίσης, παραμαγνητικό, αλλά με τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Εξηγήστε αυτή τη διαφορά χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τη θεωρία του δεσμού σθένους.

Εύκολα βρίσκουμε ότι και στα δύο σύμπλοκα ιόντα, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ και $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{4-}$, κεντρικό ιόν είναι το Cr^{2+} , αφού καθένας από τους υποκαταστάτες CN^- και SCN^- φέρει φορτίο -1 . Η ηλεκτρονική δομή του Cr^{2+} είναι $[\text{Ar}]3d^4$. Επειδή έχουμε 6 μονοδοντικούς υποκαταστάτες, ο αριθμός σύνταξης του Cr^{2+} είναι 6 και συνεπώς και τα δύο σύμπλοκα ιόντα είναι **οκταεδρικά**. Το κεντρικό ιόν πρέπει να έχει 6 υβριδικά κενά τροχιακά για να μπορέσει να δεχθεί τα 6 ζεύγη ηλεκτρονίων των υποκαταστατών. Αυτά θα προκύψουν από d^2sp^3 ή sp^3d^2 υβριδισμό, δηλαδή θα χρησιμοποιηθούν δύο εσωτερικά 3d ή δύο εξωτερικά 4d τροχιακά, αντίστοιχα. Αυτό, όμως συνεπάγεται την ύπαρξη διαφορετικού αριθμού ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

Γνωρίζοντας τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα σύμπλοκα ιόντα, μπορούμε να σχεδιάσουμε τα αντίστοιχα διαγράμματα των d τροχιακών τους.



Εδώ τα 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια που δίνει το πείραμα γι' αυτό το σύμπλοκο, προκύπτουν με χρησιμοποίηση δύο εσωτερικών 3d τροχιακών και ο υβριδισμός του Cr είναι του τύπου d^2sp^3 .



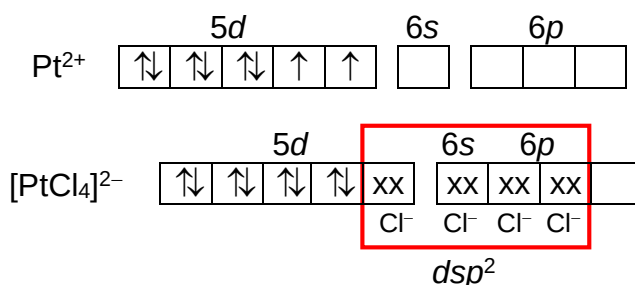
Εδώ τα 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια που δίνει το πείραμα γι' αυτό το σύμπλοκο, προκύπτουν με χρησιμοποίηση δύο εξωτερικών 4d τροχιακών και ο υβριδισμός του Cr είναι του τύπου sp^3d^2 .

Παρατήρηση: Το κενό 3d τροχιακό στη δεύτερη περίπτωση δεν συμμετέχει στον υβριδισμό, λόγω διαφορετικής ενέργειας (χαμηλότερη από αυτή του 4d).



4.6 Δίνεται ότι το σύμπλοκο ιόν $[PtCl_4]^{2-}$ είναι επίπεδο τετραγωνικό. Περιγράψτε τον σχηματισμό των δεσμών σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους. Είναι το σύμπλοκο διαμαγνητικό ή παραμαγνητικό;

Στο σύμπλοκο $[PtCl_4]^{2-}$, κεντρικό ιόν είναι το Pt^{2+} , αφού ο κάθε υποκαταστάτης Cl^- φέρει φορτίο -1 . Η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του Pt^{2+} είναι $5d^8$. Ο αριθμός σύνταξης του Pt^{2+} είναι 4, οπότε αυτό θα πρέπει να διαθέτει 4 υβριδικά κενά τροχιακά για να μπορέσει να δεχθεί τα 4 ζεύγη ηλεκτρονίων των υποκαταστατών. Επειδή το σύμπλοκο είναι επίπεδο τετραγωνικό, τα υβριδικά τροχιακά του Pt^{2+} θα είναι του τύπου dsp^2 , δηλαδή θα χρησιμοποιηθούν ένα από τα 5d τροχιακά, το 6s και δύο από τα 6p τροχιακά. Όμως, για να έχουμε ένα κενό 5d τροχιακό, θα πρέπει δύο μονήρη 5d ηλεκτρόνια να συζευχθούν. Διαγραμματικά, η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του Pt^{2+} ως ελεύθερο ιόν και ως κεντρικό ιόν στο σύμπλοκο $[PtCl_4]^{2-}$, θα έχουν ως εξής:



Παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο δεν διαθέτει κανένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και άρα είναι **διαμαγνητικό**.

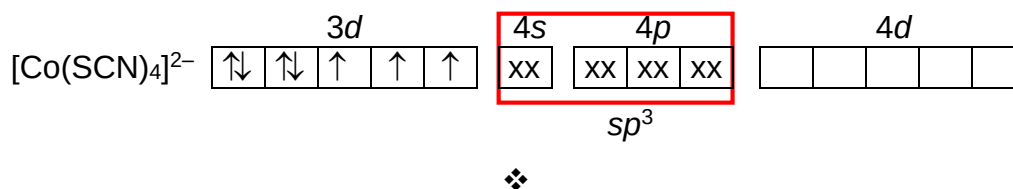


4.7 Το σύμπλοκο ιόν $[Co(SCN)_4]^{2-}$ είναι παραμαγνητικό. Εφαρμόστε τη θεωρία του δεσμού σθένους για να βρείτε τον υβριδισμό του κεντρικού μεταλλοϊόντος, καθώς και τη γεωμετρία του συμπλόκου.

Η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του Co^{2+} είναι $3d^7$ ή διαγραμματικά:

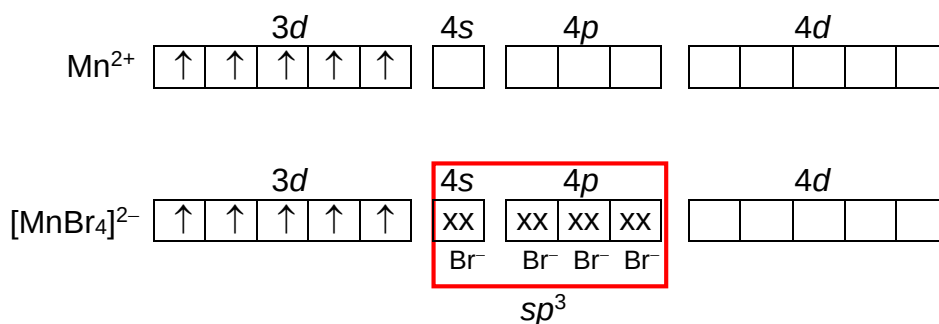


Το $[Co(SCN)_4]^{2-}$ έχει 4 υποκαταστάτες (οι οποίοι προσφέρουν στο κεντρικό μεταλλοϊόν από 1 ζεύγος ηλεκτρονίων). Για να είναι το σύμπλοκο αυτό παραμαγνητικό, θα πρέπει το Co^{2+} να διατηρήσει τα 3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια του και τα 4 ζεύγη ηλεκτρονίων (xx) των υποκαταστατών να τοποθετηθούν σε 4 υβριδικά τροχιακά που θα προκύψουν από τα 4 κενά τροχιακά 4s και 4p του Co^{2+} . Έτσι, οδηγούμαστε σε **υβριδισμό sp^3** και σε **τετραεδρική δομή**:



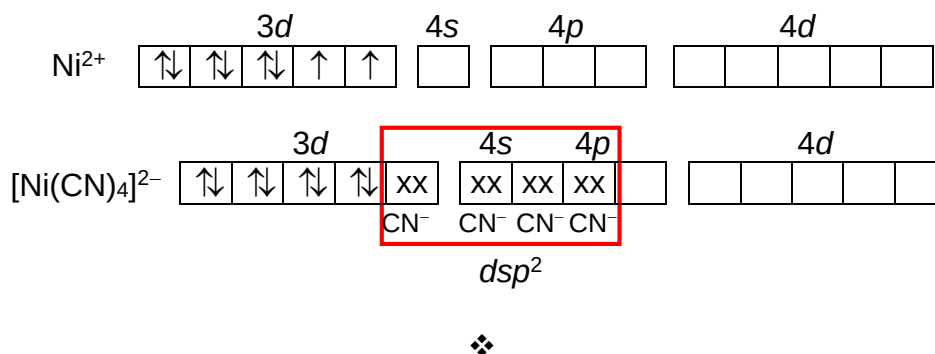
4.8 Η μαγνητική ροπή λόγω spin του $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ είναι 5,9 BM και του $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ μηδενική. Να βρεθούν οι γεωμετρίες των δύο αυτών συμπλόκων βάσει της θεωρίας του δεσμού σθένους.

Το πρώτο είναι σύμπλοκο του Mn^{2+} , με εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^5$ και το δεύτερο είναι σύμπλοκο του Ni^{2+} , με εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^8$. Βάσει του τύπου $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$, όπου μ_s η μαγνητική ροπή και n ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, βρίσκουμε: για $\mu_s = 5,9$ BM, $n = 5$ και για $\mu_s = 0$ BM, $n = 0$. Άρα, το $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ διαθέτει πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ το $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ κανένα, δηλαδή είναι διαμαγνητικό. Σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους, στις μαγνητικές αυτές ιδιότητες του $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ θα αντιστοιχεί το ακόλουθο διάγραμμα:



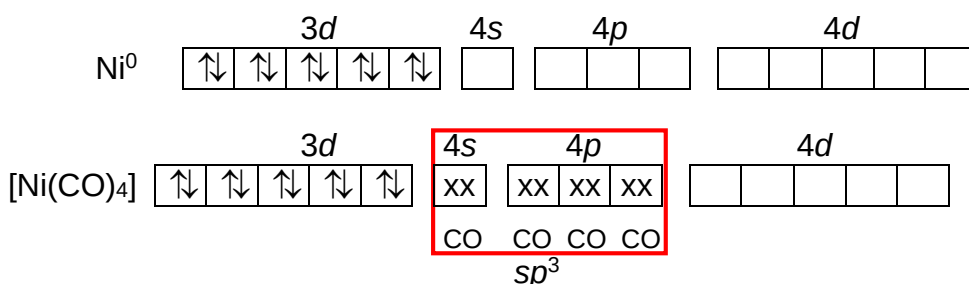
Ο τύπος υβριδισμού sp^3 δείχνει ότι το σύμπλοκο $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ είναι **τετραεδρικό**.

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



4.9 Χρησιμοποιώντας τη θεωρία του δεσμού σθένους, περιγράψτε τον σχηματισμό των δεσμών για το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ και προβλέψτε τη γεωμετρία και τις μαγνητικές του ιδιότητες. (Παρατήρηση: Σε χημικό περιβάλλον, το 4s τροχιακό βρίσκεται ενεργειακά πάνω από το 3d. Αυτό σημαίνει ότι π.χ. η δομή του Fe στο $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ δεν είναι $[\text{Ar}]3d^64s^2$, αλλά $[\text{Ar}]3d^8$)

Στο οργανομεταλλικό σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, το κεντρικό άτομο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα 0, αφού οι καρβονυλομάδες (CO) είναι ουδέτερες. Το ελεύθερο άτομο Ni έχει την εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^84s^2$. Όμως, στο χημικό περιβάλλον του συμπλόκου, το άτομο Ni έχει τη δομή $3d^{10}$. Αυτό σημαίνει ότι ολόκληρος ο υποφλοιός 3d είναι κατειλημμένος με τα ηλεκτρόνια του μετάλλου. Ο αριθμός σύνταξης του Ni(0) είναι 4 και κάθε υποκαταστάτης CO προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε κενό τροχιακό του μετάλλου. Χρειαζόμαστε λοιπόν 4 κενά υβριδικά τροχιακά και ο μόνος τρόπος να δημιουργηθούν αυτά είναι ο συνδυασμός του 4s με τα τρία 4p τροχιακά.

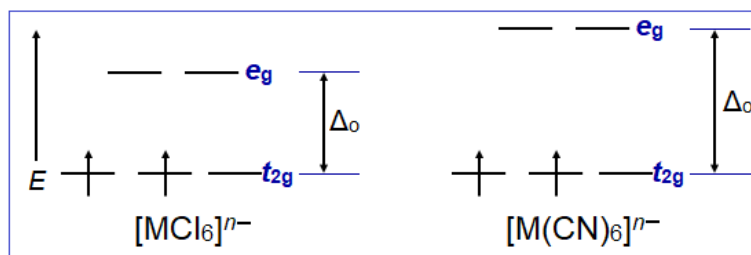


Με όλα τα ηλεκτρόνια συζευγμένα, το σύμπλοκο είναι **διαμαγνητικό** και ο τύπος υβριδισμού sp^3 . Άρα, η γεωμετρία του $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ είναι **τετραεδρική**.



4.10 Ποια διαφορά θα παρουσιάζουν τα διαγράμματα των υποθετικών d^2 οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{MCl}_6]^{n-}$ και $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$, σύμφωνα με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου;

Τα δύο σύμπλοκα έχουν το ίδιο κεντρικό μεταλλοϊόν και τον ίδιο αριθμό σύνταξης 6. Συνεπώς, είναι και τα δύο οκταεδρικά. Διαφέρουν μόνο στους υποκαταστάτες (L): τα ιόντα Cl^- είναι L ασθενούς πεδίου και προκαλούν μικρό διαχωρισμό του κρυσταλλικού πεδίου Δ_o , ενώ τα ιόντα CN^- είναι L ισχυρού πεδίου και προκαλούν μεγάλο διαχωρισμό Δ_o , δηλαδή αλλάζει η εικόνα του διαγράμματος ενεργειακών επιπέδων μόνο ως προς τη διαφορά Δ_o :



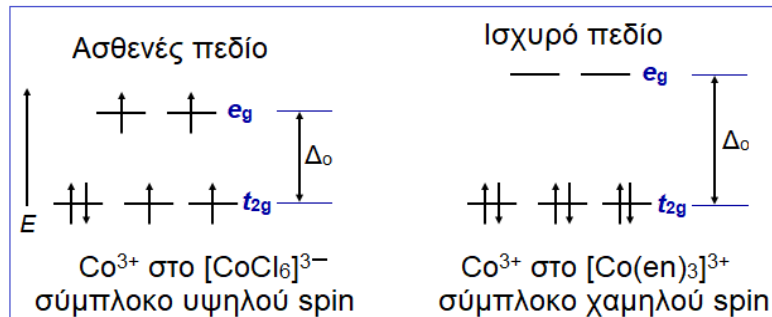
4.11 Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματα των d τροχιακών για τα σύμπλοκα ιόντα $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ και $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ και προβλέψτε τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Χαρακτηρίστε τα σύμπλοκα ως υψηλού ή χαμηλού spin.

Πρόκειται για σύμπλοκα του Co^{3+} το οποίο έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^6$. Επειδή ο α.σ. είναι 6, τα δύο σύμπλοκα είναι οκταεδρικά.

Στο σύμπλοκο $[\text{CoCl}_6]^{3-}$, ο υποκαταστάτης Cl^- είναι ασθενούς πεδίου και προκαλεί μικρό διαχωρισμό (Δ_o) των d τροχιακών, οπότε το σύμπλοκο θα έχει 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια και θα είναι **υψηλού spin** (δομή $t_{2g}^4 e_g^2$).

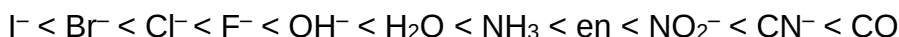
Στο $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$, η αιθυλενοδιαμίνη (en) τείνει προς το ισχυρό πεδίο. Αυτό, σε συνδυασμό με το ότι το Co(III) στη φασματοχημική σειρά των μεταβατικών μετάλλων προκαλεί μεγάλο διαχωρισμό Δ_o , κάνει το οκταεδρικό σύμπλοκο $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ να είναι **χαμηλού (μηδενικού) spin** (δομή t_{2g}^6).

Διαγραμματικά, οι διατάξεις των d ηλεκτρονίων για τα δύο σύμπλοκα παριστάνονται ως εξής:



4.12 Τοποθετήστε τα σύμπλοκα $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ και $\text{K}_3[\text{Ti}(\text{CN})_6]$ κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου.

Όλα τα σύμπλοκα έχουν α.σ. 6 και είναι οκταεδρικά. Η ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου Δ_o αυξάνεται, σύμφωνα με τη φασματοχημική σειρά, ως εξής:



Δηλαδή, όσο πιο δεξιά βρίσκεται ένας υποκαταστάτης, τόσο ισχυρότερα συνδέεται με το κεντρικό μεταλλικό ιόν και τόσο μεγαλύτερο διαχωρισμό των ενεργειακών επιπέδων των d τροχιακών προκαλεί.

Έτσι, η ζητούμενη κατάταξη είναι $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} < [\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < [\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$

❖

4.13 Σχεδιάστε το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για τα d τροχιακά σε ένα οκταεδρικό πεδίο. Κατόπιν συμπληρώστε με ηλεκτρόνια τα d τροχιακά του μεταλλικού ιόντος σε καθένα από τα ακόλουθα σύμπλοκα. Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια υπάρχουν σε κάθε περίπτωση;



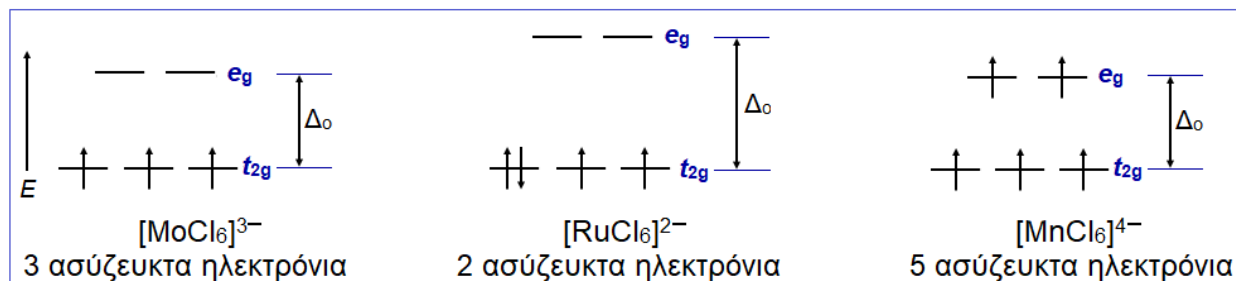
Αρχικά, θα πρέπει να προσδιορίσουμε την εξωτερική ηλεκτρονική δομή καθενός μεταλλοϊόντος. Επειδή όλα τα σύμπλοκα έχουν α.σ. 6 είναι οκταεδρικά και επομένως θα πρέπει να σχεδιάσουμε το κατάλληλο διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των d τροχιακών σε οκταεδρικό πεδίο υποκαταστατών. Κατόπιν, ακολουθεί η κατανομή των d ηλεκτρονίων στα τροχιακά t_{2g} και e_g , λαμβάνοντας υπ' όψιν τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ενέργεια διαχωρισμού Δ_o , όταν έχουμε d^4 , d^5 , d^6 και d^7 ιόντα, επειδή τότε υπάρχουν δύο δυνατότητες

διάταξης των d ηλεκτρονίων. Από αυτή την κατανομή θα προκύψει ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και θα αποφανθούμε αν το σύμπλοκο είναι υψηλού ή χαμηλού spin.

(α) $[\text{MoCl}_6]^{3-}$: Το Mo^{3+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $4d^3$ και άρα υπάρχει μόνο μία δυνατότητα διάταξης των d ηλεκτρονίων, t_{2g}^3 , με **3** ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

(β) $[\text{RuCl}_6]^{2-}$: Το Ru^{4+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $4d^4$ και άρα υπάρχουν δύο δυνατότητες διάταξης των d ηλεκτρονίων, μία χαμηλού spin (t_{2g}^4) και μία υψηλού spin ($t_{2g}^3e_g^1$). Το ιόν Cl^- είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου και προκαλεί μικρό διαχωρισμό Δ_o , όμως το Ru^{4+} , λόγω πολύ υψηλού αριθμού οξείδωσης, μεγάλου ατομικού αριθμού και θέσης στη φασματοχημική σειρά μετάλλων, υπερσχύει προκαλώντας μεγάλο διαχωρισμό Δ_o . Άρα, το σύμπλοκο θα είναι **χαμηλού spin** (δομή t_{2g}^4), δηλαδή θα έχει **2** ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

(γ) $[\text{MnCl}_6]^{4-}$: Το Mn^{2+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^5$. Επειδή το Cl^- είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου και οι άλλοι παράγοντες, εν προκειμένω, δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, ο διαχωρισμός Δ_o θα είναι μικρός και το σύμπλοκο **υψηλού spin** (δομή $t_{2g}^3e_g^2$), με **5** ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα των d τροχιακών θα έχουν ως εξής:



4.14 Βρείτε την κατανομή των d ηλεκτρονίων στα σύμπλοκα ιόντα που δίνονται παρακάτω, χρησιμοποιώντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Κάθε ιόν είναι είτε τετραεδρικό είτε επίπεδο τετραγωνικό. Βάσει του αριθμού των ασύζευκτων ηλεκτρονίων (που δίνεται σε παρένθεση), προβλέψτε τη σωστή γεωμετρία.

(α) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ (0) (β) $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ (5) (γ) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (2) (δ) $[\text{AuF}_4]^-$ (0)

Για όλα τα σύμπλοκα θα βρούμε πρώτα τον αριθμό οξείδωσης και την εξωτερική ηλεκτρονική δομή του κεντρικού μεταλλοϊόντος. Γνωρίζοντας τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και τα ενεργειακά διαγράμματα των d τροχιακών που προβλέπει η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου για τετραεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα, θα αποφανθούμε για τη σωστή γεωμετρία των συμπλόκων.

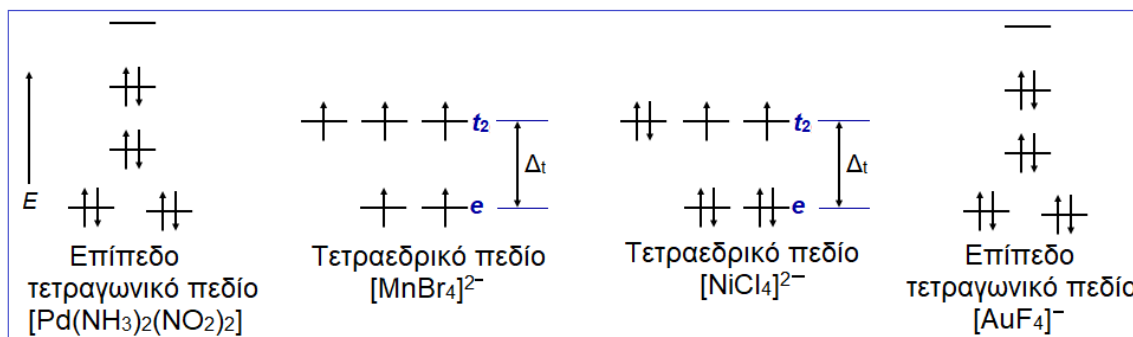
(α) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$: Πρόκειται για σύμπλοκο του Pd^{2+} , του οποίου η εξωτερική ηλεκτρονική δομή είναι d^8 . Λόγω της μικρής σχετικά τιμής της Δ_t , τα τετραεδρικά σύμπλοκα είναι σχεδόν πάντοτε υψηλού spin. Άρα, αν το (α) ήταν τετραεδρικό, θα υπήρχαν 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Αφού όμως υπάρχουν 0 ασύζευκτα ηλεκτρόνια, το (α) είναι **επίπεδο τετραγωνικό**.

(β) $[\text{MnBr}_4]^{2-}$: Είναι σύμπλοκο του Mn^{2+} με εξωτερική ηλεκτρονική δομή d^5 , δηλαδή το ελεύθερο ιόν έχει 5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια όσα έχει και στο σύμπλοκο, το οποίο βέβαια χαρακτηρίζεται ως σύμπλοκο υψηλού spin. Άρα, το $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ είναι **τετραεδρικό**.

(γ) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$: Είναι σύμπλοκο του Ni^{2+} με εξωτερική ηλεκτρονική δομή d^8 . Αν ήταν επίπεδο τετραγωνικό, όπως το (α), τότε δεν θα είχε ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Συνεπώς, το $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ είναι **τετραεδρικό**.

(δ) $[\text{AuF}_4]^-$: Πρόκειται για σύμπλοκο του Au^{3+} με εξωτερική ηλεκτρονική δομή $5d^8$. Όπως και στο σύμπλοκο (α), η μη ύπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων παραπέμπει σε **επίπεδο τετραγωνικό** σύμπλοκο.

Τα διαγράμματα των ενεργειακών επιπέδων των d τροχιακών για τα δεδομένα σύμπλοκα είναι τα εξής:



4.15 Το ιόν $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ έχει κίτρινο χρώμα, όταν όμως μια ομάδα NH_3 αντικατασταθεί από H_2O για να δώσει το ιόν $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$, το χρώμα μετατοπίζεται προς το ερυθρό. Είναι αυτή η μετατόπιση στην αναμενόμενη κατεύθυνση; Εξηγήστε.

Στη φασματοχημική σειρά βλέπουμε ότι το H_2O είναι υποκαταστάτης που συνδέεται ασθενέστερα σε σχέση με την NH_3 και επομένως, κατ' αυτή την αντικατάσταση, η Δ_o πρέπει να ελαττώνεται και το λ του απορροφούμενου φωτός να αυξάνεται ($\lambda = hc/\Delta$).

Σύμφωνα με τον έγχρωμο δίσκο (Σχ. 1.10) ή τον Πίνακα 4.3 που δώσαμε στη θεωρία, το φως που απορροφάται από το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ είναι κυανοιώδες και η αντικατάσταση ενός μορίου NH_3 από H_2O μετατοπίζει την απορρόφηση προς το κυανό. Έτσι, το παρατηρούμενο (συμπληρωματικό) χρώμα μετατοπίζεται προς το πορτοκαλί - ερυθρό, δηλαδή η μετατόπιση είναι προς τη σωστή κατεύθυνση.



4.16 Πόση είναι η τιμή της Δ (σε kJ/mol) όταν $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$; Το λ αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρονικό άλμα μεταξύ επιπέδων των d τροχιακών ενός συμπλόκου με δομή d^1 .

Μπορούμε να εφαρμόσουμε την Εξίσωση 4.2, $\Delta = hcN_A / \lambda$, ή τον πρακτικό τύπο (4.4):

$$\Delta = \frac{1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol}}{\lambda \text{ (nm)}} = \frac{1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol}}{680} = \mathbf{176 \text{ kJ/mol}}$$



4.17 Ένα σύμπλοκο $[ML_6]^{2+}$ είναι βιολετί. Το ίδιο μέταλλο σχηματίζει σύμπλοκο με έναν άλλον υποκαταστάτη, Q, ο οποίος δημιουργεί ένα ασθενέστερο πεδίο. Ποιο χρώμα περιμένουμε να εμφανίζει το $[MQ_6]^{2+}$; Εξηγήστε.

Σύμφωνα με τον έγχρωμο δίσκο (Σχ. 1.10) ή τον Πίνακα 4.3 που είδαμε στη θεωρία, ένα βιολετί (ιώδες) σύμπλοκο, όπως το $[ML_6]^{2+}$, θα απορροφά πρασινοκίτρινο φως. Ένα σύμπλοκο με υποκαταστάτη (Q) ασθενέστερου πεδίου, όπως το $[MQ_6]^{2+}$, θα απορροφά φως χαμηλότερης ενέργειας δηλαδή κίτρινο, πορτοκαλί, ερυθρό ή ερυθροϊώδες, με αποτέλεσμα το $[MQ_6]^{2+}$ να εμφανίζεται **κυανοϊώδες, κυανό, κυανοπράσινο ή πράσινο**, αντίστοιχα.



4.18 Προσδιορίστε τη Δ_o για τα ακόλουθα σύμπλοκα:

(α) $[CrCl_6]^{3-}$ ($\lambda_{max} = 740 \text{ nm}$), (β) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$) (γ) $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ ($\lambda_{max} = 575 \text{ nm}$), όπου λ_{max} είναι το μήκος κύματος του φωτός που απορροφάται πιο έντονα. Κατατάξτε τους υποκαταστάτες κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος πεδίου.

Θα χρησιμοποιήσουμε τον τύπο που συνδέει το λ με τη Δ ($\Delta = hcN_A/\lambda$) ή τον πρακτικό τύπο (4.4). Για εξάσκηση, θα προτιμήσουμε τον πρώτο τύπο για το σύμπλοκο (α) και θα εφαρμόσουμε τον πρακτικό τύπο για τα σύμπλοκα (β) και (γ).

(α) $[CrCl_6]^{3-}$: Οι σταθερές h , c και N_A θεωρούνται γνωστές (Παράρτημα, Πίνακας 4). Το μήκος κύματος θα πρέπει να το μετατρέψουμε σε μέτρα (m), για συμφωνία των μονάδων μετρήσεως. Έτσι έχουμε:

$$\Delta_o = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})(6,022 \times 10^{23} / \text{mol})}{7,40 \times 10^{-7} \text{ m}} = 1,62 \times 10^5 \text{ J/mol} = \mathbf{162 \text{ kJ/mol}}$$

$$(\beta) [Cr(NH_3)_6]^{3+} : \Delta_o = \frac{1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol}}{\lambda \text{ (nm)}} = \frac{1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol}}{460} = \mathbf{260 \text{ kJ/mol}}$$

$$(\gamma) [Cr(OH_2)_6]^{3+} : \Delta_o = \frac{1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol}}{\lambda \text{ (nm)}} = \frac{1,20 \times 10^5 \text{ kJ/mol}}{575} = \mathbf{209 \text{ kJ/mol}}$$

Έτσι, η κατάταξη των υποκαταστατών κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος πεδίου είναι



4.19 Το $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ έχει ένα ασθενές ερυθροϊώδες χρώμα, ενώ το $[Fe(CN)_6]^{3-}$ είναι έντονα ερυθρό. Ποια είναι κατά προσέγγιση τα μήκη κύματος της μέγιστης απορρόφησης για κάθε ιόν; Είναι η μετατόπιση του μήκους κύματος στην αναμενόμενη κατεύθυνση; Εξηγήστε.

$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$: Στον Πίνακα 4.3, βλέπουμε ότι το ερυθροϊώδες χρώμα έχει συμπληρωματικό το πράσινο, το οποίο απορροφά σε $\lambda_{max} \approx 530 \text{ nm}$.

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: Εδώ, παρατηρούμενο χρώμα είναι το ερυθρό και απορροφούμενο το κυανοπράσινο που αντιστοιχεί σε $\lambda_{max} \approx 500 \text{ nm}$.

Επειδή $\lambda = hc/\Delta$, το μικρότερο λ που έχουμε στο σύμπλοκο $[Fe(CN)_6]^{3-}$, αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη ενέργεια διαχωρισμού Δ . Άρα, το ιόν CN^- , ως υποκαταστάτης, συνδέεται

ισχυρότερα από το H₂O και αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη Δ. Επομένως, η μετατόπιση της απορρόφησης είναι στην αναμενόμενη κατεύθυνση.



4.20 Η κατανομή των *d* ηλεκτρονίων ενός μεταλλοϊόντος συμπλόκου είναι $t^4_{2g}e^2_g$. Σε ποιο από τα ακόλουθα σύμπλοκα θα μπορούσε να αντιστοιχεί αυτή η κατανομή;
(α) [Cr(OH₂)₆]³⁺, (β) [MnCl₄]²⁻, (γ) [Co(SCN)₆]³⁻, (δ) [Fe(CN)₆]⁴⁻

Η κατανομή $t^4_{2g}e^2_g$ υποδηλώνει οκταεδρικό σύμπλοκο υψηλού spin, στο οποίο το κεντρικό μεταλλοϊόν έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή d^6 . Στο σύμπλοκο [Cr(OH₂)₆]³⁺, ο α.ο. του Cr είναι +3 και άρα η ηλεκτρονική του δομή είναι d^3 , οπότε αποκλείεται. Το [MnCl₄]²⁻ είναι τετραεδρικό και επίσης αποκλείεται.

Στο [Co(SCN)₆]³⁻, ο α.ο. του Co είναι +3, οπότε η ηλεκτρονική του δομή είναι d^6 . Επειδή το ιόν SCN⁻ είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου, ο διαχωρισμός είναι σχετικά μικρός ($\Delta_o < P$) και το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin, με κατανομή *d* ηλεκτρονίων $t^4_{2g}e^2_g$.

Στο [Fe(CN)₆]⁴⁻, ο α.ο. του Fe είναι +2 και άρα η ηλεκτρονική του δομή είναι d^6 . Επειδή όμως το ιόν CN⁻ είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, ο διαχωρισμός είναι σχετικά μεγάλος ($\Delta_o > P$) και στο σύμπλοκο η κατανομή των *d* ηλεκτρονίων θα είναι $t^6_{2g}e^0_g$, άρα αποκλείεται.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι το ζητούμενο σύμπλοκο είναι το [Co(SCN)₆]³⁻.



4.21 Το σύμπλοκο [TiF₆]³⁻ απορροφά φως μήκους κύματος 590 nm. Πόση είναι η ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου σε kJ/mol και σε cm⁻¹;

Η ενέργεια Δ_ο δίνεται από τη σχέση $\Delta_o = hcN_A/\lambda$. Με αντικατάσταση των τιμών των τριών σταθερών και του λ (= 590 nm = 5,90 × 10⁻⁷ m) σε αυτή την εξίσωση, βρίσκουμε:

$$\Delta_o = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})(6,022 \times 10^{23} / \text{mol})}{5,90 \times 10^{-7} \text{ m}} = 2,03 \times 10^5 \text{ J/mol} = \mathbf{203 \text{ kJ/mol}}$$

Την ίδια τιμή βρίσκουμε αν χρησιμοποιήσουμε τη σχέση

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

Η Δ_ο σε cm⁻¹, προκύπτει από τη σχέση

$$\Delta_o = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{590 \text{ nm}} = \frac{1}{590 \times 10^{-7} \text{ cm}} = \mathbf{16.950 \text{ cm}^{-1}}$$



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

(α) [Ni(CN)₅]³⁻, (β) [Mn(OH₂)₆]²⁺, (γ) [Co(en)₃]³⁺, (δ) [Zn(CN)₄]²⁻

Ο συντακτικός τύπος της ένωσης είναι $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$, όπου phen = 1,10- ή ο-φαινανθρολίνη (Σχ. 3.3). Η phen είναι ένας ουδέτερος διδοντικός υποκαταστάτης που σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα. Συνεπώς, ο αριθμός σύνταξης του $\text{Fe}(\text{II})$ είναι έξι και το σύμπλοκο έχει οκταεδρική γεωμετρία. Επειδή η phen είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ θα είναι χαμηλού spin (δομή t_{2g}^6). Από τα δεδομένα σύμπλοκα, το $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, με α.σ 5 έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας και απορρίπτεται. Το $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ είναι οκταεδρικό, αλλά υψηλού spin, αφού το H_2O είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου. Το $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ είναι οκταεδρικό, αφού η en (αιθυλενοδιαμίνη) είναι διδοντικός υποκαταστάτης. Στη φασματοχημική σειρά, η en είναι στο όριο των υποκαταστατών ισχυρού πεδίου. Αυτό, σε συνδυασμό με το ότι το $\text{Co}(\text{III})$ στη φασματοχημική σειρά των μεταβατικών μετάλλων προκαλεί μεγάλο διαχωρισμό Δ_o , κάνει το σύμπλοκο χαμηλού spin (δομή t_{2g}^6). Τέλος, το $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ είναι τετραεδρικό και απορρίπτεται. Άρα, η σωστή απάντηση είναι το σύμπλοκο **$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$** .



4.23 Ένα ιόν M^{2+} της 1ης σειράς σχηματίζει τα σύμπλοκα (α) $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, (β) $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$, (γ) $[\text{MBr}_6]^{4-}$ και (δ) $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$. Τα χρώματα των συμπλόκων σε τυχαία σειρά είναι πράσινο, κόκκινο και μπλε και κάποιο είναι άχρωμο. Αντιστοιχίστε σε κάθε σύμπλοκο το κατάλληλο χρώμα.

(α) $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	...	(β) $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$	...
(γ) $[\text{MBr}_6]^{4-}$	...	(δ) $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$	...

Το εμφανιζόμενο χρώμα είναι το συμπληρωματικό του απορροφούμενου. Σύμφωνα με τον έγχρωμο δίσκο (Σχ. 1.10) ή τον Πίνακα 4.3 που είδαμε στη θεωρία, προκύπτει: Το πράσινο σύμπλοκο απορροφά την κόκκινη συχνότητα του λευκού φωτός (χαμηλής ενέργειας). Το κόκκινο σύμπλοκο απορροφά την πράσινη συχνότητα του λευκού φωτός (υψηλής ενέργειας), το μπλε σύμπλοκο απορροφά την πορτοκαλί συχνότητα (μέτριας ενέργειας) και το άχρωμο απορροφά στο υπεριώδες (πολύ υψηλής ενέργειας). Η σειρά των απορροφούμενων ενεργειών αντιστοιχεί στις τιμές Δ_o (ενέργειες διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου). Σύμφωνα με τη φασματοχημική σειρά των υποκαταστατών, ως προς τις τιμές Δ_o , έχουμε $\text{Br}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{en} < \text{CN}^-$. Άρα, η ζητούμενη αντιστοίχιση θα είναι:

$[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (μπλε), $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ (άχρωμο), $[\text{MBr}_6]^{4-}$ (πράσινο) και $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ (κόκκινο).



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

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

$$\mu_{\text{max}} = \sqrt{n(n+2)}$$

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

Σύμπλοκα ιόντα, στα οποία το κεντρικό μεταλλοϊόν έχει την εξωτερική ηλεκτρονική δομή d^5 δίνουν μόνο το **Mn^{2+}** και ο **Fe^{3+}** από την πρώτη σειρά Μ.Μ.

Παραδείγματα: $[\text{MnBr}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_6]^{4-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

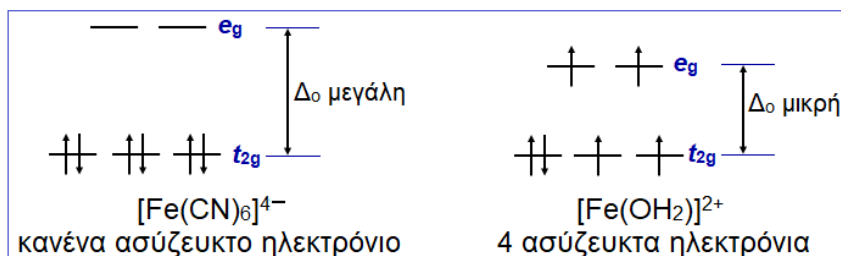


4.25 Τα δύο ιόντα (α) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ και (β) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ εμφανίζονται άχρωμα σε αραιά διαλύματα. Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματα των d τροχιακών και βρείτε (i) Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια έχει καθένα από τα δύο αυτά σύμπλοκα. (ii) Ποια πιθανή εξήγηση δίνετε για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

(i) Πρόκειται για οκταεδρικά σύμπλοκα του Fe(II) με 6 ηλεκτρόνια στα d τροχιακά. Επειδή το ιόν CN^- είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου προκαλεί μεγάλο διαχωρισμό του κρυσταλλικού πεδίου (Δ_o μεγάλη). Αντίθετα, το H_2O είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου και προκαλεί μικρό διαχωρισμό (Δ_o μικρή). Σύμφωνα με αυτά, τα διαγράμματα ενεργειακών επιπέδων των d τροχιακών στο οκταεδρικό πεδίο των υποκαταστατών θα είναι όπως τα παρακάτω.

Παρατηρούμε ότι στο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ στο $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ έχουμε **4** ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

(ii) Η τιμή Δ_o για το $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ σύμπλοκο είναι τόσο μεγάλη, ώστε η απορρόφηση γίνεται στην **υπεριώδη περιοχή** και όχι στην ορατή. Αντίθετα, η τιμή Δ_o για το $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ είναι τόσο μικρή, ώστε η απορρόφηση γίνεται στην **υπέρυθρη περιοχή** και όχι στην ορατή. Έτσι, τα διαλύματα και των δύο συμπλόκων εμφανίζονται άχρωμα.



4.26 Η Δ_o για το $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ είναι ίση με 27.600 cm^{-1} . Το χρώμα ενός υδατικού διαλύματος του συμπλόκου είναι κίτρινο, πορτοκαλί, κυανοπράσινο ή μήπως το διάλυμα είναι άχρωμο;

Από τη γνωστή σχέση $\Delta_o = 1/\lambda$ που συνδέει την ενέργεια διαχωρισμού Δ_o με το μήκος κύματος λ του απορροφούμενου φωτός από ένα διάλυμα συμπλόκου, προκύπτει:

$$\lambda = \frac{1}{\Delta_o} = \frac{1}{27.600 \text{ cm}^{-1}} = 3,62 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Επειδή $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm}$, έχουμε $3,62 \times 10^{-5} \text{ cm} = 362 \text{ nm}$. Αυτό το μήκος κύματος εμπίπτει στην υπεριώδη περιοχή και το διάλυμα δεν απορροφά στο ορατό. Άρα, **το διάλυμα του $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ είναι άχρωμο.**



4.27 Σχεδιάστε τα διαγράμματα διαχωρισμού των d τροχιακών του κρυσταλλικού πεδίου για τα σύμπλοκα (α) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, (β) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ και (γ) $[\text{CoF}_6]^{4-}$. Υπολογίστε τη θεωρητική τιμή της μαγνητικής ροπής λόγω spin για κάθε περίπτωση.

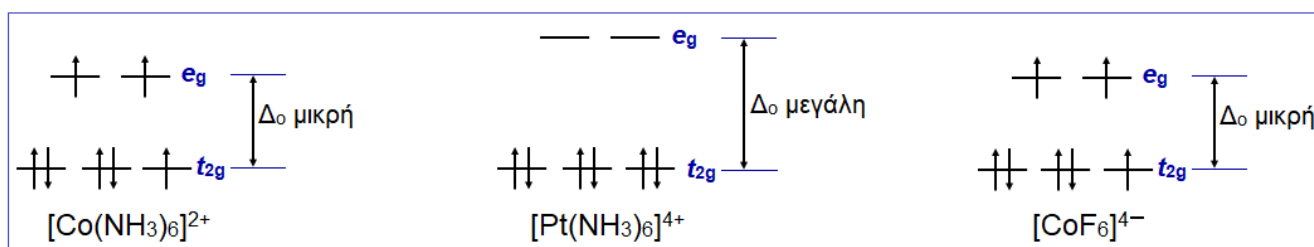
Το (α) είναι σύμπλοκο του Co^{2+} (δομή $3d^7$), το (β) είναι σύμπλοκο του Pt^{4+} (δομή $5d^6$), το (γ) είναι επίσης σύμπλοκο του Co^{2+} (δομή $3d^7$). Όλα τα σύμπλοκα είναι οκταεδρικής γεωμετρίας.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: Η NH_3 είναι υποκαταστάτης μέτριου πεδίου (μέτρια τιμή Δ_o). Όμως, η τιμή του Δ_o εξαρτάται, εκτός από τη φύση του υποκαταστάτη, και από την οξειδωτική βαθμίδα και τον ατομικό αριθμό Z του κεντρικού μετάλλου. Εδώ, και η οξειδωτική βαθμίδα (+2) και ο Z (27) έχουν χαμηλές τιμές γεγονός που οδηγεί και σε χαμηλή τιμή του Δ_o . Τελικά, μπορεί η NH_3 στη φασματοχημική σειρά να δίνει μέτρια τιμή Δ_o , όμως οι άλλοι δύο παράγοντες συμβάλλουν σημαντικά σε μια ταπείνωση της τιμής Δ_o και άρα στη δημιουργία συμπλόκου υψηλού spin ($\Delta_o < P$).

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$: Ο Pt είναι μέταλλο υψηλού ατομικού αριθμού και στη φασματοχημική σειρά των μεταλλοϊόντων το ιόν Pt^{4+} βρίσκεται στο δεξιό άκρο, γεγονός που σημαίνει ότι προκαλεί μεγάλο διαχωρισμό Δ_o . Άρα, δίνει σύμπλοκο χαμηλού spin.

$[\text{CoF}_6]^{4-}$: Το F^- είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου (χαμηλή τιμή Δ_o). Αυτό συνεπάγεται σύμπλοκο υψηλού spin.

Σύμφωνα με αυτά, τα ζητούμενα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



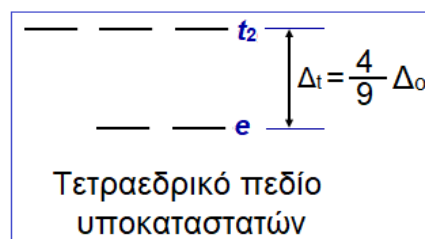
Η τιμή της μαγνητικής ροπής λόγω spin υπολογίζεται από τον τύπο $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$, όπου n ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Έτσι έχουμε:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ και $[\text{CoF}_6]^{4-}$: $n = 3$, άρα $\mu_s = \sqrt{15} = 3,9 \text{ BM}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$: $n = 0$, άρα $\mu_s = 0$

❖

4.28 Είναι δυνατόν να έχουμε τετραεδρικό διαμαγνητικό σύμπλοκο μεταβατικού μετάλλου με μερικώς συμπληρωμένα d τροχιακά; Αν ναι, πόσα d ηλεκτρόνια θα έχει;

Ο διαχωρισμός των ενεργειακών επιπέδων των d τροχιακών σε ένα τετραεδρικό πεδίο υποκαταστατών παρουσιάζεται στη διπλανή εικόνα. Επειδή η ενέργεια διαχωρισμού Δ_t είναι σχετικά μικρή (μόλις τα $4/9$ της Δ_o), τα ηλεκτρόνια προτιμούν να καταλάβουν τα υψηλότερης ενέργειας τροχιακά t_2 παρά να συζευχθούν στα χαμηλότερης ενέργειας τροχιακά e . Γι' αυτό, τα τετραεδρικά σύμπλοκα είναι, κατά κανόνα, υψηλού spin.



Για να είναι ένα τετραεδρικό σύμπλοκο διαμαγνητικό, θα πρέπει να έχει άρτιο αριθμό d ηλεκτρονίων και όλα αυτά τα ηλεκτρόνια να είναι συζευγμένα. Για να είναι μερικώς συμπληρωμένα τα d τροχιακά, θα πρέπει το μεταλλοϊόν να διαθέτει 4, 6 ή 8 d ηλεκτρόνια. Όμως, αφού το σύμπλοκο θα πρέπει οπωσδήποτε να είναι υψηλού spin, καμία διάταξη των 4, 6 ή 8 d ηλεκτρονίων δεν δίνει ταυτόχρονα τετραεδρικό διαμαγνητικό σύμπλοκο με μερικώς συμπληρωμένα τα d τροχιακά.

Παρατήρηση: Ένα τετραεδρικό σύμπλοκο μπορεί να είναι ταυτόχρονα και διαμαγνητικό μόνο όταν το κεντρικό μεταλλοϊόν έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή d^{10} , δηλαδή όλα τα d τροχιακά είναι πλήρη, όπως π.χ. συμβαίνει με το $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ που είδαμε στην άσκηση 4.9.

❖

4.29 Είναι σωστές ή λάθος οι προτάσεις: (α) Υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου σημαίνει σύμπλοκο υψηλού spin. (β) Υποκαταστάτης (L) ισχυρού πεδίου σημαίνει ισχυρός δεσμός M–L. Εξηγήστε.

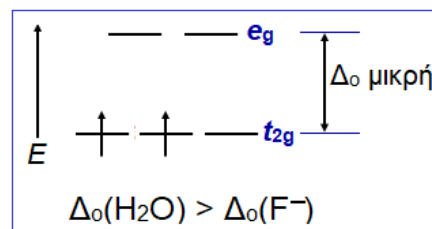
(α) Ένας υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου δημιουργεί μικρό διαχωρισμό Δ των ενεργειακών επιπέδων των d τροχιακών και αν $\Delta < P$ (ενέργεια σύζευξης), πιθανόν να έχουμε σύμπλοκο υψηλού spin. Όμως, αν υπερिσχύουν οι παράγοντες που προκαλούν μεγάλο διαχωρισμό Δ , όπως ο υψηλός αριθμός οξείδωσης του M.M., σε συνδυασμό με μεγάλο ατομικό αριθμό και ευνοϊκή για την περίπτωση θέση του M^{n+} στη φασματοχημική σειρά των μεταλλοϊόντων, τότε μπορεί να έχουμε σύμπλοκο χαμηλού spin, όπως π.χ. στο σύμπλοκο $[\text{RuCl}_6]^{2-}$.

(β) Υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου, όπως π.χ. το ιόν CN^- , δίνουν ισχυρούς δεσμούς M–L, λόγω της δυνατότητας σχηματισμού και π δεσμού, πέραν του σ (Ενότητα 4.3). Όμως, αυτό δεν ισχύει για όλους τους L ισχυρού πεδίου. Για παράδειγμα, το CO είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου και στα μεταλλοκαρβονύλια, όπως π.χ. το $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, σχηματίζει π δεσμό με το M και μάλιστα αρκετά ισχυρό. Όμως, σε τέτοιες ενώσεις το M βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα 0 ή και χαμηλότερη, οπότε η σ συνιστώσα του δεσμού M–L δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρή και έτσι ο δεσμός M–L, στο σύνολό του, δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ισχυρός. Απόδειξη ότι τα περισσότερα μεταλλοκαρβονύλια διασπώνται θερμαινόμενα ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, αρκετά από αυτά είναι φωτοευαίσθητα, ενώ άλλα οξειδώνονται στον αέρα.



4.30 (α) Σχεδιάστε το διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων των d τροχιακών για καθένα από τα σύμπλοκα $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ και $[\text{VF}_6]^{3-}$. (β) Περιμένετε τα διαλύματα αυτών των συμπλόκων να είναι έγχρωμα; (γ) Ποιο από τα δύο σύμπλοκα απορροφά φως μεγαλύτερου μήκους κύματος;

(α) Με αριθμό σύνταξης 6, και τα δύο σύμπλοκα είναι οκταεδρικά. Επίσης, κεντρικό μεταλλοϊόν και στα δύο είναι το V^{3+} , το οποίο έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^2$. Οι υποκαταστάτες H_2O και F^- είναι ασθενούς πεδίου και δημιουργούν μικρό διαχωρισμό Δ_o . Το διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων των d τροχιακών των δύο συμπλόκων θα είναι, ποιοτικά, το ίδιο (βλ. διπλανό σχήμα).



(β) Επειδή η Δ_o είναι μικρή, μπορεί εύκολα ένα t_{2g} ηλεκτρόνιο να απορροφήσει κάποια συνιστώσα από το ορατό φως και να έχουμε μια μετάπτωση $t_{2g} \rightarrow e_g$. Σε αυτή την περίπτωση, το υδατικό διάλυμα του συμπλόκου θα δείξει το συμπληρωματικό χρώμα της συνιστώσας που απορρόφησε. Συμπερασματικά, **τα διαλύματα και των δύο συμπλόκων θα είναι έγχρωμα.**

(γ) Στη φασματοχημική σειρά υποκαταστατών, το H_2O βρίσκεται αρκετά δεξιότερα από το F^- . Αυτό σημαίνει ότι το H_2O προκαλεί μεγαλύτερο διαχωρισμό Δ_o από το F^- . Επειδή το μήκος κύματος (λ) είναι αντιστρόφως ανάλογο της Δ_o , **το σύμπλοκο $[\text{VF}_6]^{3-}$ θα απορροφά φως μεγαλύτερου μήκους κύματος.**



4.31 Εξηγήστε γιατί το Cr^{2+} σχηματίζει και χαμηλού και υψηλού spin οκταεδρικά σύμπλοκα, ενώ το Cr^{3+} όχι.

Το Cr έχει την εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^5 4s^1$. Άρα, η δομή του Cr^{2+} θα είναι $3d^4$ και του Cr^{3+} $3d^3$. Σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του Cr^{2+} , τα $3d$ ηλεκτρόνια μπορεί να έχουν τη χαμηλού

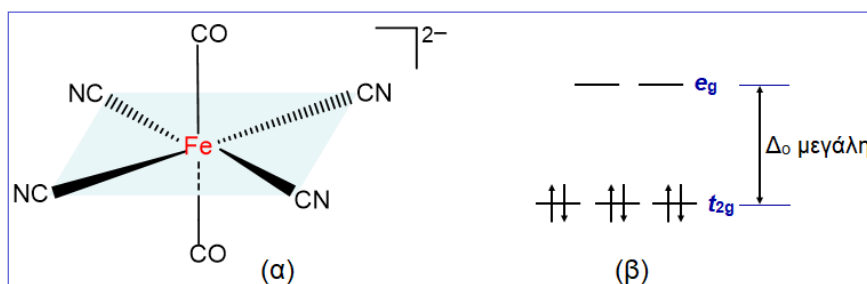
spin διάταξη $t_{2g}^4 e_g^0$ ή την υψηλού spin διάταξη $t_{2g}^3 e_g^1$. Σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του Cr^{3+} , τα 3d ηλεκτρόνια μπορεί να έχουν **μόνο** τη διάταξη $t_{2g}^3 e_g^0$.



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

(α) 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).

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



4.33 Ποια από τα παρακάτω σύμπλοκα περιμένετε να εμφανίζουν ισχυρή παραμόρφωση Jahn-Teller; (α) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$, (β) $[\text{CrCl}_6]^{4-}$, (γ) $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$, (δ) $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Το φαινόμενο Jahn-Teller (J-T) το συναντούμε συχνά σε οκταεδρικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων (ML_6). Όλα τα δεδομένα σύμπλοκα είναι οκταεδρικά και μένει να εξετάσουμε σε ποια από αυτά εκδηλώνεται έντονη παραμόρφωση J-T. Γνωρίζουμε ότι αυτή είναι πιο ισχυρή για την ομάδα e_g (μεγαλύτερος διαχωρισμός) και ειδικότερα όταν στα δύο e_g τροχιακά έχουμε ένα ή τρία ηλεκτρόνια, όπως συμβαίνει με τα υψηλού spin σύμπλοκα d^4 ή τα χαμηλού spin d^7 , καθώς και τα σύμπλοκα d^9 . Στα παραπάνω σύμπλοκα, τα κεντρικά μεταλλοϊόντα έχουν τις εξής εξωτερικές ηλεκτρονικές δομές:

(α) Cr^{2+} ($3d^4$). Το σύμπλοκο είναι χαμηλού spin, επειδή το CN^- είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου. Άρα, το σύμπλοκο έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^4 e_g^0$ και η παραμόρφωση J-T είναι ασθενής.

(β) Cr^{2+} ($3d^4$). Το σύμπλοκο είναι υψηλού spin, επειδή το Cl^- είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου. Άρα, το σύμπλοκο έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^3 e_g^1$ και **η παραμόρφωση J-T είναι ισχυρή**.

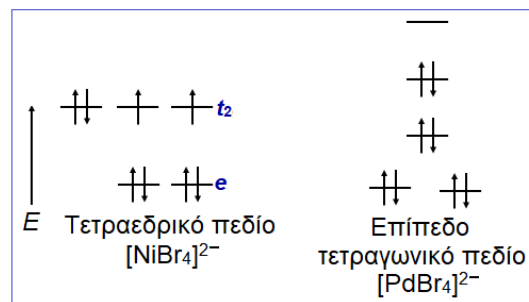
(γ) Mn^{3+} ($3d^4$). Το σύμπλοκο είναι υψηλού spin, επειδή το ox^{2-} είναι υποκαταστάτης μέτριου πεδίου (όχι ισχυρού). Άρα, το σύμπλοκο έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^3 e_g^1$ και **η παραμόρφωση J-T είναι ισχυρή**.

(δ) Co^{3+} ($3d^6$). Το σύμπλοκο είναι υψηλού spin, επειδή το F^- είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου. Άρα, το σύμπλοκο έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^4 e_g^2$ και η παραμόρφωση J-T είναι ασθενής (Πίν. 4.3).



4.34 Πώς εξηγείτε ότι το σύμπλοκο $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$ είναι παραμαγνητικό και το $\text{Na}_2[\text{PdBr}_4]$ είναι διαμαγνητικό;

Το Ni και το Pd ανήκουν στην Ομάδα 10 και τα ιόντα τους, στα δεδομένα σύμπλοκα, έχουν την εξωτερική ηλεκτρονική δομή d^8 . Στην Ενότητα 4.1, είδαμε ότι, γενικά, τα μεταλλοϊόντα της 2ης και 3ης μεταβατικής σειράς προκαλούν μεγαλύτερο διαχωρισμό Δ σε σύγκριση με αυτά της 1ης σειράς. Για αριθμό σύνταξης 4, μικρό διαχωρισμό Δ έχουμε στα τετραεδρικά σύμπλοκα και μεγάλο στα επίπεδα τετραγωνικά. Το $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ λοιπόν, είναι



παραμαγνητικό διότι είναι τετραεδρικό, αφού το Ni ανήκει στην 1η μεταβατική σειρά. Το $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ είναι διαμαγνητικό διότι είναι επίπεδο τετραγωνικό, αφού το Pd ανήκει στη 2η σειρά.



4.35 Υπολογίστε την ΕΣΚΠ για το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, για το οποίο η Δ_o ισούται με 22.900 cm^{-1} (περίπου 275 kJ/mol) και η ενέργεια σύζευξης για το ιόν Co^{3+} είναι περίπου 210 kJ/mol .

Θα ακολουθήσουμε την ίδια μέθοδο με αυτή του Παραδείγματος 4.3. Το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ είναι ένα οκταεδρικό d^6 σύμπλοκο, χαμηλού spin, αφού η NH_3 είναι υποκαταστάτης μέτριου πεδίου (προς ισχυρό), όμως το Co^{3+} είναι υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας. Επομένως, η ηλεκτρονική δομή θα είναι $t_{2g}^6 e_g^0$. Γνωρίζουμε ότι κάθε ηλεκτρόνιο t_{2g} σταθεροποιεί το σύστημα κατά $-4Dq$. Η ενέργεια σύζευξης είναι $2P$ (και όχι $3P$) αφού σε σχέση με την ηλεκτρονική διαμόρφωση των d ηλεκτρονίων που έχουμε σε ένα σφαιρικό κρυσταλλικό πεδίο, υπάρχουν 2 επιπλέον ζεύγη ηλεκτρονίων στο οκταεδρικό. Επομένως θα έχουμε:

$$\text{ΕΣΚΠ} = [6 \times (-4 Dq)] + 2 P = -24 Dq + 2 P$$

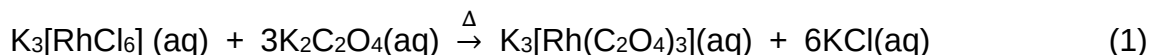
Είναι $\Delta_o = 10 Dq$ και άρα $\text{ΕΣΚΠ} = -2,4 \Delta_o + 2 P = -2,4(275 \text{ kJ/mol}) + 2(210 \text{ kJ/mol})$, οπότε

$$\text{ΕΣΚΠ} = -240 \text{ kJ/mol}$$



4.36 Το κίτρινο σύμπλοκο $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ παρασκευάζεται δια βρασμού ενός πυκνού υδατικού διαλύματος του οινέρυθρου συμπλόκου $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ με $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ επί 2 ώρες και εξάτμιση του διαλύματος μέχρι που να κρυσταλλωθεί το προϊόν. (α) Διατυπώστε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση γι' αυτήν την παρασκευή. (β) Υπολογίστε την εκατοστιαία απόδοση της αντίδρασης, αν οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ (1,150 g), $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (4,95 g) και το προϊόν ζύγιζε 0,88 g. (γ) Ποια είναι η γεωμετρία του προϊόντος συμπλόκου;

(α) Σύμφωνα με την εκφώνηση, η ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση θα έχει ως εξής:



(β) Από τις ατομικές μάζες των εμπλεκόμενων στοιχείων υπολογίζουμε τις γραμμομοριακές μάζες των $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq})$ και $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Αυτές είναι οι εξής (σε g/mol):

$K_3[RhCl_6]$ (432,92), $K_2C_2O_4$ (166,22), $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ (484,26). Από τη στοιχειομετρία της Εξίσωσης (1) συμπεραίνουμε ότι το $K_2C_2O_4$ βρισκόταν σε περίσσεια. Άρα, οι υπολογισμοί μας θα στηριχθούν στην ποσότητα του $K_3[RhCl_6]$ που είναι 1,150 g ή 0,00266 mol.

Βλέπουμε ότι η αναλογία $K_3[RhCl_6] / K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ είναι 1:1, που σημαίνει ότι από 0,00266 mol $K_3[RhCl_6]$, περιμένουμε να λάβουμε, αν η απόδοση είναι ποσοτική (100%), 0,00266 mol $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$. Η ποσότητα που πήραμε ήταν 0,88 g ή 0,00182 mol $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$. Άρα, η **εκατοστιαία απόδοση** της αντίδρασης ήταν $0,00182 : 0,00266 = 68,4\%$.

(γ) Το οξαλικό ανιόν, $C_2O_4^{2-}$, είναι διδοντικός υποκαταστάτης και άρα στο σύμπλοκο $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ το Rh^{3+} έχει αριθμό σύνταξης 6 και **το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό**.



4.37 Υπολογίστε την ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (ΕΣΚΠ) για τα παρακάτω σύμπλοκα. (Σε παρένθεση, η ενέργεια διαχωρισμού Δ_o σε cm^{-1}).

(α) $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ (8000), (β) $[Cr(CN)_6]^{3-}$ (26.600)

Για οκταεδρικά σύμπλοκα, γνωρίζουμε ότι κάθε ηλεκτρόνιο εισερχόμενο σε τροχιακό της ομάδας t_{2g} σταθεροποιεί το σύστημα κατά $-4Dq$ ή $-0,4\Delta_o$, ενώ κάθε ηλεκτρόνιο εισερχόμενο σε τροχιακό της ομάδας e_g αποσταθεροποιεί το σύστημα κατά $+0,6\Delta_o$.

Στο $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, το H_2O είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου και το σύμπλοκο είναι υψηλού spin. Το Mn^{2+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^5$ και στο σύμπλοκο η διάταξη των d ηλεκτρονίων είναι $t_{2g}^3e_g^2$. Με βάση τα παραπάνω, θα έχουμε: $ΕΣΚΠ = [3(-0,4) + 2(0,6)]\Delta_o = 0$.

Στο $[Cr(CN)_6]^{3-}$, το CN^- είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου και το σύμπλοκο είναι χαμηλού spin. Το Cr^{3+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^3$ και στο σύμπλοκο η διάταξη των d ηλεκτρονίων είναι $t_{2g}^3e_g^0$, οπότε θα έχουμε:

$$ΕΣΚΠ = 3(-0,4)\Delta_o = -1,2\Delta_o = -1,2(26.600 \text{ cm}^{-1}) = \mathbf{-31.200 \text{ cm}^{-1}}$$



4.38 Ποια από τα ιόντα Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} και Cu^{2+} περιμένετε να εμφανίζουν ισχυρή παραμόρφωση Jahn-Teller σε οκταεδρικό πεδίο υποκαταστατών;

Ως κεντρικά μεταλλοϊόντα οκταεδρικών συμπλόκων, τα δεδομένα κατιόντα μπορούν να εμφανίσουν ασθενή, ισχυρή ή μηδενική παραμόρφωση Jahn-Teller (J-T). Γνωρίζουμε ότι η παραμόρφωση J-T είναι πιο ισχυρή για την ομάδα e_g (μεγαλύτερος διαχωρισμός) και ειδικότερα όταν στα δύο e_g τροχιακά έχουμε ένα ή τρία ηλεκτρόνια, όπως συμβαίνει με τα υψηλού spin σύμπλοκα d^4 ή τα χαμηλού spin d^7 , καθώς και τα σύμπλοκα d^9 (Πίν. 4.3). Τα δεδομένα μεταλλοϊόντα έχουν τις εξής εξωτερικές ηλεκτρονικές δομές:

(α) Ti^{3+} ($3d^1$). Ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του Ti^{3+} θα έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^1e_g^0$ και η παραμόρφωση J-T θα είναι ασθενής.

(β) Cr^{3+} ($3d^3$). Ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του Cr^{3+} θα έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^3e_g^0$ και η παραμόρφωση J-T θα είναι μηδενική.

(γ) Mn^{3+} ($3d^4$). Ένα οκταεδρικό σύμπλοκο υψηλού spin του Mn^{3+} θα έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^3e_g^1$ και η παραμόρφωση J-T θα είναι ισχυρή, ενώ ένα οκταεδρικό σύμπλοκο χαμηλού spin του Mn^{3+} θα έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^4e_g^0$ και η παραμόρφωση J-T θα είναι ασθενής.

(δ) Fe^{3+} ($3d^5$, σε οκταεδρικό πεδίο): Αν το σύμπλοκο του Fe^{3+} είναι υψηλού spin (δομή $t_{2g}^3e_g^2$), η παραμόρφωση J-T θα είναι μηδενική, ενώ αν το σύμπλοκο είναι χαμηλού spin (δομή $t_{2g}^5e_g^0$), η παραμόρφωση J-T θα είναι ασθενής.

(ε) Co^{2+} ($3d^7$, σε οκταεδρικό πεδίο): Αν το σύμπλοκο του Co^{2+} είναι υψηλού spin (δομή $t_{2g}^5e_g^2$), η παραμόρφωση J-T θα είναι ασθενής, ενώ αν το σύμπλοκο είναι χαμηλού spin (δομή $t_{2g}^6e_g^1$), **η παραμόρφωση J-T θα είναι ισχυρή**.

(στ) Cu^{2+} ($3d^9$, σε οκταεδρικό πεδίο): Δομή συμπλόκου $t_{2g}^6e_g^3$, **η παραμόρφωση J-T θα είναι ισχυρή**.



4.39 Πώς εξηγείτε ότι η παραμόρφωση Jahn–Teller είναι σχετικά μικρή στα τετραεδρικά σύμπλοκα;

Με την παραμόρφωση Jahn-Teller έχουμε μια ταπείνωση της συμμετρίας ενός συστήματος και ένα όφελος σε ενέργεια που τη συνοδεύει. Στα τετραεδρικά σύμπλοκα, η παραμόρφωση Jahn–Teller είναι μικρότερη σε σχέση με τα οκταεδρικά, επειδή έχουμε μικρότερη σταθεροποίηση να κερδίσουμε, λόγω του ότι κανένα από τα πέντε d τροχιακά δεν έχει λοβούς που να κατευθύνονται προς τις κορυφές του τετραέδρου των υποκαταστατών. Ας μη λησμονούμε ότι κύρια αιτία της παραμόρφωσης Jahn-Teller σε οκταεδρικά σύμπλοκα είναι κάποιο ηλεκτρόνιο στο d_{z^2} ή $d_{x^2-y^2}$ τροχιακό, δηλαδή σε τροχιακό με λοβούς που κατευθύνονται προς τις κορυφές του οκταέδρου των υποκαταστατών.



4.40 Από τα σύμπλοκα $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ και $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, ποιο προσεγγίζει περισσότερο την οκταεδρική συμμετρία;

Είναι σύμπλοκα του γενικού τύπου ML_6 , δηλαδή ο αριθμός σύνταξης των κεντρικών μεταλλοϊόντων V^{3+} και Mn^{3+} είναι 6, οπότε και τα δύο σύμπλοκα αναμένεται να έχουν κανονική οκταεδρική γεωμετρία. Όμως, λόγω της παραμόρφωσης Jahn-Teller, ενίοτε, κάποια από τα προβλεπόμενα ως οκταεδρικά σύμπλοκα έχουν στην πραγματικότητα παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Γνωρίζουμε ότι η παραμόρφωση J-T είναι πιο ισχυρή για την ομάδα e_g (μεγαλύτερος διαχωρισμός) και ειδικότερα όταν στα δύο e_g τροχιακά έχουμε ένα ή τρία ηλεκτρόνια, όπως συμβαίνει με τα υψηλού spin σύμπλοκα d^4 ή τα χαμηλού spin d^7 , καθώς και τα σύμπλοκα d^9 (Πίν. 4.3). Στα δεδομένα σύμπλοκα, τα κεντρικά μεταλλοϊόντα έχουν τις εξής εξωτερικές ηλεκτρονικές δομές:

(α) V^{3+} ($3d^2$). Το σύμπλοκο έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^2e_g^0$, η παραμόρφωση J-T είναι ασθενής και η οκταεδρική γεωμετρία επηρεάζεται ελάχιστα.

(β) Mn^{3+} ($3d^4$). Το σύμπλοκο είναι υψηλού spin, επειδή το H_2O είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου. Άρα, το σύμπλοκο έχει ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^3e_g^1$, η παραμόρφωση J-T είναι ισχυρή και το σύμπλοκο αποκλίνει αρκετά από την οκταεδρική γεωμετρία.

Συμπέρασμα: **Το $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ προσεγγίζει περισσότερο την οκταεδρική συμμετρία.**



4.41 Ποια d τροχιακά χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό σ δεσμών και ποια για τον σχηματισμό π δεσμών μεταξύ μεταλλοϊόντων και υποκαταστατών (L) σε οκταεδρικά σύμπλοκα;

Σε οκταεδρικά σύμπλοκα και σύμφωνα με τη θεωρία MO, για τον σχηματισμό σ δεσμών (επικάλυψη με τα σ τροχιακά των L), χρησιμοποιούνται τα e_g συμμετρίας τροχιακά του μεταλλοϊόντος, δηλαδή τα $d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2} .

Για τον σχηματισμό π δεσμών, κατάλληλα είναι τα (μη δεσμικά αναφορικά με σ υποκαταστάτες) τροχιακά d_{xy} , d_{yz} και d_{xz} της ομάδας t_{2g} , τα οποία έχουν λοβούς προσανατολισμένους μεταξύ των αξόνων x , y , z και όχι επί των αξόνων, όπου γίνονται οι επικαλύψεις με τα σ τροχιακά των L.



4.42 Το ιόν υδριδίου, H^- , όπως και η τριφαινυλοφωσφίνη, PPh_3 , είναι υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου (παρόμοιας ισχύος). Γνωρίζοντας ότι οι φωσφίνες δρουν ως π -δέκτες, θεωρείτε ότι αυτό είναι απαιτούμενο για να είναι ένας υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου; Πώς εξηγείται ότι το H^- κατατάσσεται στους υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου;

Το H^- είναι **ισχυρός σ -δότης** και δεν υπάρχει κανενός είδους π αλληλεπίδραση με τα τροχιακά του μεταλλοϊόντος. Η PPh_3 δρα ταυτόχρονα ως σ -δότης και π -δέκτης. Συμπέρασμα: Ένας υποκαταστάτης μπορεί να είναι ισχυρού πεδίου, χωρίς απαραίτητα να είναι σ -δότης και π -δέκτης.



4.43 Ποιοι από τους υποκαταστάτες (α) CN^- , (β) Cl^- , (γ) H_2O και (δ) en μπορούν, πέραν του σ δεσμού $M-L$, να δράσουν και ως π -οξέα ή π -βάσεις; Κατατάξτε τους δεδομένους υποκαταστάτες κατά σειρά αυξανόμενου διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου.

(α) Το ιόν **CN^-** , πέραν του σ δεσμού, δρα και ως **π -οξύ** δεχόμενο ηλεκτρόνια σε κενό π^* τροχιακό που προέρχεται από τον σχηματισμό του τριπλού δεσμού $C\equiv N$.

(β) Το ιόν **Cl^-** δρα ως **π -βάση**. Το Cl^- διαθέτει 4 μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ), εκ των οποίων ένα χρησιμοποιεί για τον σ δεσμό και ένα δεύτερο ζεύγος για σχηματισμό π δεσμού. Δηλαδή, εκχωρεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων που έχει σε p τροχιακό προς ένα κενό d τροχιακό (d_{xy} , d_{yz} ή d_{xz}) του μεταλλοϊόντος. Αυτός ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως **$d\pi-p\pi$** (Σχ. 4.16α).

(γ) Η περίπτωση του **H_2O** είναι ανάλογη με αυτή του Cl^- . Στο H_2O , το άτομο O διαθέτει 2 μονήρη HZ, εκ των οποίων το ένα χρησιμοποιεί για τον σ δεσμό και το δεύτερο για σχηματισμό π δεσμού (**$d\pi-p\pi$**).

(δ) Η en δεν λειτουργεί ούτε ως π -οξύ ούτε ως π -βάση, επειδή δεν διαθέτει αντιδεσμικά π^* μοριακά τροχιακά, ούτε «έξτρα» μονήρη HZ, όπως το Cl^- ή το O του H_2O .

Στη φασματοχημική σειρά (Ενότητα 4.2), οι υποκαταστάτες (L) έχουν καταταχθεί ως εξής: L που δρουν και ως π -βάσεις < L που σχηματίζουν μόνο σ δεσμούς (σ βάσεις) < L που δρουν και ως π -οξέα. Σύμφωνα με αυτά, η κατάταξη των δεδομένων L κατά σειρά αυξανόμενου διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου είναι: **$Cl^- < H_2O < en < CN^-$** (Το Cl^- προηγείται του H_2O στη φασματοχημική σειρά, ίσως επειδή διαθέτει για π δεσμό τρία HZ, έναντι ενός του O.)



4.44 Η καλύτερη περιγραφή των τροχιακών t_{2g} στα σύμπλοκα $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ και $[Fe(CN)_6]^{3-}$ είναι (α) δεσμικά, (β) αντιδεσμικά ή (γ) μη δεσμικά;

Σύμφωνα με τη θεωρία MO (Ενότητα 4.3 και Σχ. 4.15), τα τροχιακά t_{2g} είναι μη δεσμικά ή ελαφρώς αντιδεσμικά. Αν το μεταλλοϊόν σχηματίζει μόνο σ δεσμούς, τα τροχιακά t_{2g} είναι

αντιδεσμικά. Εάν οι υποκαταστάτες (L) μπορούν να δράσουν και ως π -δότες, όπως π.χ. το H_2O , τα t_{2g} τροχιακά γίνονται ελαφρώς αντιδεσμικά λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τα πλήρη p τροχιακά των L. Στο $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ λοιπόν, τα t_{2g} τροχιακά είναι **ελαφρώς αντιδεσμικά**. Εάν οι L δρουν ως π -οξέα, δεχόμενοι ηλεκτρονική πυκνότητα από τα t_{2g} τροχιακά, τότε αυτά χαμηλώνουν ενεργειακά και γίνονται δεσμικά (Σχ. 4.17). Έτσι, στο $[Fe(CN)_6]^{3-}$ τα t_{2g} τροχιακά είναι **δεσμικά**.



4.45 Εφαρμόστε τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου και προσδιορίστε (α) τις ηλεκτρονικές δομές των παρακάτω συμπλόκων, χρησιμοποιώντας τους συμβολισμούς $t_{2g}^m e_g^n$ και $e^m t_2^n$. Προσδιορίστε τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και υπολογίστε την ΕΣΚΠ σε πολλαπλάσια του Δ_o ή του Δ_t , χωρίς να λάβετε υπ' όψιν την ενέργεια σύζευξης των ηλεκτρονίων P . (α) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, (β) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, (γ) $[Fe(CN)_6]^{3-}$, (δ) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, (ε) $[W(CO)_6]$, (στ) $[FeCl_4]^{2-}$, (ζ) $[Ni(CO)_4]$

(α) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: Το Co^{3+} είναι ένα d^6 ιόν και στο σύμπλοκο έχει α.σ. 6, οπότε αυτό είναι οκταεδρικό. Στην Άσκηση 4.11, είδαμε ότι στο $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, ο διαχωρισμός Δ_o είναι μεγάλος και η δομή του συμπλόκου είναι $t_{2g}^6 e_g^0$, δηλαδή δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια (**διαμαγνητικό** σύμπλοκο). Για τον υπολογισμό της ΕΣΚΠ οκταεδρικών συμπλόκων, γνωρίζουμε ότι κάθε ηλεκτρόνιο, εισερχόμενο σε τροχιακό της ομάδας t_{2g} , σταθεροποιεί το σύστημα κατά $-4Dq$ ή $-0,4\Delta_o$, ενώ κάθε ηλεκτρόνιο εισερχόμενο σε τροχιακό της ομάδας e_g αποσταθεροποιεί το σύστημα κατά $+0,6\Delta_o$. Άρα, $ΕΣΚΠ = 6(-0,4)\Delta_o = -2,4 \Delta_o$.

(β) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$: Ο Fe^{2+} είναι ένα d^6 ιόν και στο σύμπλοκο έχει α.σ. 6, οπότε αυτό είναι οκταεδρικό. Το H_2O είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου, άρα έχουμε μικρό διαχωρισμό Δ_o και σύμπλοκο υψηλού spin. Η δομή του συμπλόκου είναι $t_{2g}^4 e_g^2$, δηλαδή υπάρχουν **4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια**. Σύμφωνα με τα αναφερθέντα στο (α), θα έχουμε $ΕΣΚΠ = 4(-0,4)\Delta_o + 2(+0,6)\Delta_o = -0,4 \Delta_o$.

(γ) $[Fe(CN)_6]^{3-}$: Ο Fe^{3+} είναι ένα d^5 ιόν και στο σύμπλοκο έχει α.σ. 6, οπότε αυτό είναι οκταεδρικό. Το ιόν CN^- είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, άρα ο διαχωρισμός Δ_o είναι μεγάλος και το σύμπλοκο είναι χαμηλού spin. Η δομή του συμπλόκου είναι $t_{2g}^5 e_g^0$, δηλαδή υπάρχει **1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο**. Άρα, $ΕΣΚΠ = 5(-0,4)\Delta_o = -2 \Delta_o$.

(δ) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$: Το Cr^{3+} είναι ένα d^3 ιόν και στο σύμπλοκο έχει α.σ. 6, οπότε αυτό είναι οκταεδρικό. Η δομή του συμπλόκου είναι $t_{2g}^3 e_g^0$, δηλαδή υπάρχουν **3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια**. Άρα, $ΕΣΚΠ = 3(-0,4)\Delta_o = -1,2 \Delta_o$.

(ε) $[W(CO)_6]$: Το W, ως ελεύθερο άτομο, έχει ηλεκτρονική δομή σθένους $5d^4 6s^2$. Όμως, στο χημικό περιβάλλον του συμπλόκου, τα $5d$ τροχιακά βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα από το $6s$ τροχιακό και τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια βρίσκονται όλα στον υποφλοιό $5d$, δηλαδή το $[W(CO)_6]$ είναι ένα d^6 σύμπλοκο. Το W στο σύμπλοκο έχει α.σ. 6, οπότε αυτό είναι οκταεδρικό. Το CO είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, άρα ο διαχωρισμός Δ_o είναι μεγάλος, οπότε η δομή του συμπλόκου είναι $t_{2g}^6 e_g^0$, δηλαδή δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια (**διαμαγνητικό** σύμπλοκο). $ΕΣΚΠ = 6(-0,4)\Delta_o = -2,4 \Delta_o$.

(στ) $[FeCl_4]^{2-}$: Ο Fe^{2+} είναι ένα d^6 ιόν και στο σύμπλοκο έχει α.σ. 4. Το ιόν Cl^- είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου και το μεταλλικό ιόν δεν δημιουργεί μεγάλο διαχωρισμό Δ οπότε το σύμπλοκο είναι τετραεδρικό. Η δομή του συμπλόκου είναι $e^3 t_2^3$, δηλαδή υπάρχουν **4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια**. Σε ένα τετραεδρικό σύμπλοκο, κάθε ηλεκτρόνιο που εισέρχεται σε τροχιακό της ομάδας e σταθεροποιεί το σύστημα, λόγω μείωσης της ενέργειας, κατά $-3/5\Delta_t$,

ενώ κάθε ηλεκτρόνιο εισερχόμενο σε τροχιακό της ομάδας t_2 αποσταθεροποιεί το σύστημα κατά $+2/5\Delta_t$. Άρα, $\text{ΕΣΚΠ} = 3(-0,6)\Delta_t + 3(+0,4)\Delta_t = -0,6 \Delta_t$.

(ζ) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$: Το Ni, ως ελεύθερο άτομο, έχει ηλεκτρονική δομή σθένους $3d^8 4s^2$. Όμως, στο χημικό περιβάλλον του συμπλόκου, τα $3d$ τροχιακά βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα από το $4s$ τροχιακό και τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια βρίσκονται όλα στον υποφλοιό $3d$, δηλαδή το $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ είναι ένα d^{10} σύμπλοκο. Το Ni στο σύμπλοκο έχει α.σ. 4 και στην Άσκηση 4.9 αποδείξαμε ότι το $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ είναι τετραεδρικό. Με 10 d ηλεκτρόνια, μόνο η διάταξη $e^4 t_2^6$ είναι δυνατή, οπότε δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια και το σύμπλοκο είναι **διαμαγνητικό**.

$$\text{ΕΣΚΠ} = 4(-0,6)\Delta_t + 6(+0,4)\Delta_t = 0 \Delta_t$$



4.46 Ποιο μεταλλοϊόν βρίσκεται σε καθένα από τα βιολογικής σημασίας μόρια;

(α) βιταμίνη B_{12} , (β) αιμοσφαιρίνη, (γ) αιμοκυανίνες, (δ) χλωροφύλλη, (ε) καταλάση

(α) Στη βιταμίνη B_{12} (κυανοκοβαλαμίνη) βρίσκεται το μεταλλοϊόν Co^{3+} υπό μορφή χηλικού συμπλόκου με κορρίνη. Το Co^{3+} , κάτω από αναγωγικές συνθήκες, εμφανίζεται ως Co^{2+} ή ακόμα και ως Co^+ (βλ. Ενότητα 4.4).

(β) Στην αιμοσφαιρίνη βρίσκεται το μεταλλοϊόν Fe^{2+} . Η αιμοσφαιρίνη αποτελείται από τέσσερις ομάδες αίμης. Η αίμη είναι ένα χηλικό σύμπλοκο του Fe^{2+} με πορφυρίνη.

(γ) Οι αιμοκυανίνες περιέχουν ιόντα χαλκού. Στην άχρωμη ανηγμένη (αποξυγονωμένη) μορφή, ο χαλκός είναι στην οξειδωτική βαθμίδα +1 (Cu^+), ενώ στην κυανή οξυγονωμένη μορφή στην οξειδωτική βαθμίδα +2 (Cu^{2+}).

(δ) Στη χλωροφύλλη βρίσκεται το μεταλλοϊόν Mg^{2+} υπό μορφή χηλικού συμπλόκου με πορφυρίνη.

(ε) Η καταλάση περιέχει σύμπλοκα **σιδήρου**–πορφυρίνης, παρόμοια με αυτό της αίμης.



4.47 Αναφέρετε μερικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου και του χρυσού που έχουν χρησιμοποιηθεί ως φάρμακα. Γράψτε τους τύπους των απλούστερων εξ αυτών.

Σύμπλοκα λευκοχρύσου: Το cisplatin με τύπο $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, το carboplatin και το oxaliplatin. Σύμπλοκα χρυσού: το $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, το sanocrysin και το myocrysine (βλ. Ενότητα 4.4).



4.48 (α) Γιατί το μόριο της δεοξυαιμοσφαιρίνης είναι παραμαγνητικό με 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια και το μόριο της οξυαιμοσφαιρίνης είναι διαμαγνητικό; (β) Γιατί η δεοξυαιμοσφαιρίνη έχει κυανοϊώδες χρώμα και η οξυαιμοσφαιρίνη ερυθρό; (γ) Αν τη θέση του οξυγόνου στην οξυαιμοσφαιρίνη την καταλάβει ένα μόριο CO , τότε σχηματίζεται το σύμπλοκο καρβοξυαιμοσφαιρίνη. Γιατί το CO εκτοπίζει το O_2 της οξυαιμοσφαιρίνης; Τι χρώμα περιμένετε να έχει η καρβοξυαιμοσφαιρίνη;

(α) Στη δεοξυαιμοσφαιρίνη, το κεντρικό μεταλλοϊόν Fe^{2+} συνδέεται με H_2O , το οποίο είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου και το σύμπλοκο είναι υψηλού spin. Το ιόν Fe^{2+} έχει εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^6$ και στο σύμπλοκο η διάταξη των d ηλεκτρονίων είναι $t_{2g}^4 e_g^2$. Αυτό δείχνει ότι υπάρχουν 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια (**παραμαγνητικό**). Στην οξυαιμοσφαιρίνη, ο Fe^{2+} συνδέεται με O_2 , το οποίο είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου και το σύμπλοκο είναι χαμηλού spin (δομή $t_{2g}^6 e_g^0$, **διαμαγνητικό**).

(β) Επειδή το H_2O , ως υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου, προκαλεί μικρό διαχωρισμό Δ_o , η δεοξυαιμοσφαιρίνη απορροφά σε μεγάλο μήκος κύματος (κίτρινο), οπότε το εμφανιζόμενο χρώμα είναι το κυανοϊώδες. Αντίθετα, στην οξυαιμοσφαιρίνη, το O_2 προκαλεί μεγάλο διαχωρισμό Δ_o , η οξυαιμοσφαιρίνη απορροφά σε σχετικά μικρό μήκος κύματος (κυανοπράσινο), οπότε το εμφανιζόμενο χρώμα είναι το ερυθρό.

(γ) Το CO εκτοπίζει το O_2 της οξυαιμοσφαιρίνης, επειδή ο Fe^{2+} σχηματίζει σταθερότερο σύμπλοκο με το CO. Αυτό συμβαίνει διότι το CO, πέραν του σ δεσμού, δρα και ως π -οξύ, δεχόμενο ηλεκτρονική πυκνότητα από το μέταλλο σε π^* (αντιδεσμικό) τροχιακό του.

Επειδή το CO προκαλεί μεγαλύτερο διαχωρισμό Δ_o από το O_2 , η καρβοξυαιμοσφαιρίνη απορροφά σε μικρότερο μήκος κύματος, το οποίο όμως εξακολουθεί να είναι στην κυανοπράσινη περιοχή, με αποτέλεσμα το χρώμα της καρβοξυαιμοσφαιρίνης να είναι **κερασέρυθρο**.



4.49 Γράψτε του τύπους των συμπλόκων που καταλύουν τις ακόλουθες βιομηχανικής σημασίας συνθέσεις ή συμμετέχουν σε άλλες ενδιαφέρουσες διεργασίες: (α) σύνθεση οξικού οξέος (μέθοδος Monsanto), (β) υδροφορμυλίωση ολεφινών, (γ) οξειδωση αιθυλενίου προς ακεταλδεΐδη (μέθοδος Wacker), (δ) δέσμευση μοριακού αζώτου (ε) στερέωση φωτογραφίας.

α) Σύνθεση οξικού οξέος (μέθοδος Monsanto): $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$

(β) Υδροφορμυλίωση ολεφινών: $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$

(γ) Οξειδωση αιθυλενίου προς ακεταλδεΐδη (μέθοδος Wacker): $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

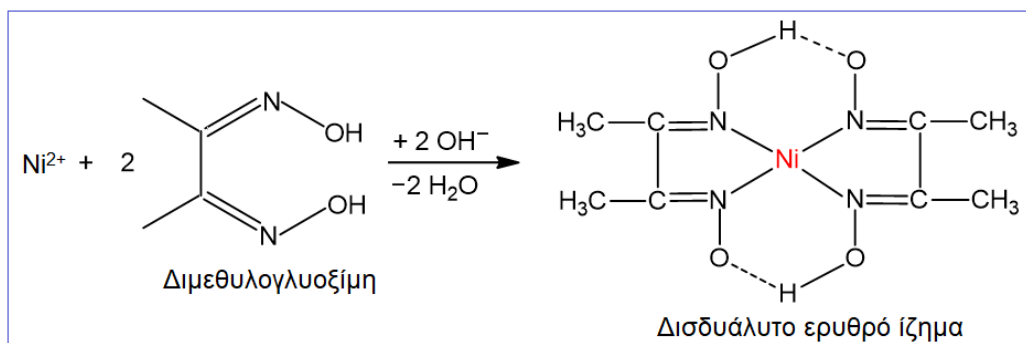
(δ) Δέσμευση μοριακού αζώτου: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$

(στ) Στερέωση φωτογραφίας: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

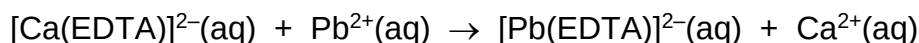


4.50 Σε ποιες αντιδράσεις στηρίζονται: (α) ο σταθμικός προσδιορισμός ιόντων Ni^{2+} με διμεθυλογλυοξίμη, (β) η δέσμευση των δηλητηριωδών ιόντων Pb^{2+} από EDTA, (γ) η ανίχνευση των ιόντων Fe^{3+} και (δ) ο φωτομετρικός προσδιορισμός των ιόντων Fe^{2+} .

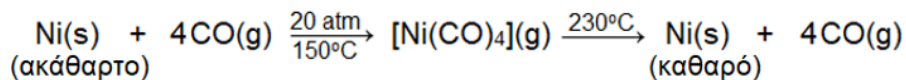
(α) Σταθμικός προσδιορισμός ιόντων Ni^{2+} με διμεθυλογλυοξίμη:



(β) Δέσμευση ιόντων Pb^{2+} από EDTA:



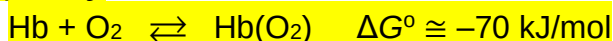
(α) Καθαρισμός του Ni με τη μέθοδο Mond: Το $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ που λαμβάνεται από την πρώτη αντίδραση, καθαρίζεται με απόσταξη και το λαμβανόμενο καθαρό $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ διασπάζεται θερμικά παρέχοντας καθαρό Ni:



(β) Στην Άσκηση 4.9, περιγράψαμε τον σχηματισμό των δεσμών του $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ με τη βοήθεια διαγραμμάτων τροχιακών και είδαμε ότι ο τύπος υβριδισμού είναι sp^3 και η **γεωμετρία** του $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ **τετραεδρική**. Επειδή δεν υπήρχαν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, συμπεράναμε ότι το σύμπλοκο αυτό είναι **διαμαγνητικό**.



4.53 Στη θεωρία αναφέραμε ότι η τοξική δράση αερίων, όπως το CO, οφείλεται στο ότι ο σίδηρος της αιμοσφαιρίνης (Hb) σχηματίζει με αυτά σταθερότερα σύμπλοκα από ό,τι με το οξυγόνο. Αυτό φαίνεται και από τις τιμές της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού Gibbs ΔG° για τις αντιδράσεις:



Με βάση αυτά τα δεδομένα, υπολογίστε τη σταθερά της ακόλουθης ισορροπίας στα 298 K.



Αν αντιστρέψουμε την πρώτη ισορροπία και την προσθέσουμε κατά μέλη στη δεύτερη, τότε λαμβάνουμε την τρίτη ισορροπία. Αντιστρέφοντας την πρώτη ισορροπία, αντιστρέφουμε ταυτόχρονα και το πρόσημο της ΔG° , η οποία γίνεται $+70 \text{ kJ/mol}$. Η πρόσθεση των δύο ισορροπιών και των αντίστοιχων τιμών ΔG° , δίνει για την τρίτη ισορροπία την τιμή $\Delta G^\circ \cong -10 \text{ kJ/mol}$. Αν K η σταθερά της τρίτης ισορροπίας στα 298 K, τότε αυτή μπορεί αν υπολογισθεί από τη γνωστή σχέση (βλ. Άσκηση 3.56)

$$\log K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT} = -\frac{-10 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2,303(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 1,75$$

Άρα, **$K = 56$**



4.54 Ο καταλύτης Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, χρησιμοποιείται στην υδρογόνωση ολεφινών. Βρείτε τον αριθμό οξείδωσης και την ηλεκτρονική δομή του μεταλλοϊόντος. Προβλέψτε τη γεωμετρία του συμπλόκου. Πώς εξηγείτε την καταλυτική συμπεριφορά αυτού του συμπλόκου;

Στο σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, το ιόν Cl^- έχει φορτίο -1 , ενώ η τριφαινυλοφωσφίνη, PPh_3 , είναι ουδέτερο μόριο. Συνεπώς, ο αριθμός οξείδωσης του Rh είναι **+1**.

Το Rh ανήκει στην Ομάδα 9 (ομάδα του Co) και έχει την ηλεκτρονική δομή $[\text{Kr}]4d^8 5s^1$. Άρα, το Rh^+ έχει τη δομή **$[\text{Kr}]4d^8$** (d^8 ιόν). Επειδή οι 4 υποκαταστάτες είναι μονοδοντικοί, ο αριθμός σύνταξης του Rh^+ είναι 4. Γι' αυτόν τον αριθμό σύνταξης προβλέπονται δύο γεωμετρίες: η τετραεδρική και η επίπεδη τετραγωνική. Στην Ενότητα 4.1, είδαμε ότι, γενικά, τα μεταλλοϊόντα της 2ης και 3ης μεταβατικής σειράς προκαλούν μεγαλύτερο διαχωρισμό Δ σε

σύγκριση με αυτά της 1ης σειράς. Μεγάλο διαχωρισμό έχουμε στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα και όχι στα τετραεδρικά. Άρα, το $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ είναι **επίπεδο τετραγωνικό** (βλ. και Άσκηση 4.34).

Ως d^8 σύμπλοκο, το $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ προσφέρεται για αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης – αναγωγικής απόσπασης, κατά τις οποίες ο αριθμός οξείδωσης του Rh αλλάζει από +1 σε +3 και ο αριθμός σύνταξης από 4 σε 6. Με α.σ. 4, το Rh^+ στο $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ περιβάλλεται από 16 ηλεκτρόνια και η ένωση είναι συντακτικά ακόρεστη, βάσει του κανόνα των 18 ηλεκτρονίων. Μπορεί λοιπόν σε αυτή να προστεθεί ένα μόριο X–Y, όπως π.χ. H–H στην υδρογόνωση αλκενίων, και να προκύψει ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο του Rh^{3+} με 18 ηλεκτρόνια, το οποίο θα καταλύσει την επιθυμητή αντίδραση (π.χ. την παραγωγή αλκανίου από αλκένιο) (βλ. και Ενότητα 3.8, Σχ. 3.21).



Παράρτημα

Μονάδες μετρήσεως φυσικών ποσοτήτων και φυσικές σταθερές

Πίνακας 1 Οι επτά θεμελιώδεις μονάδες του SI

Φυσικό μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο
μήκος	μέτρο (meter)	m
μάζα	χιλιόγραμμα (kilogram)	kg
χρόνος	δευτερόλεπτο (second)	s
ηλεκτρικό ρεύμα	αμπέρ (ampere)	A
θερμοκρασία	κέλβιν (kelvin)	K
ένταση φωτός	κερί (candela)	cd
ποσότητα ύλης	μολ (mole)	mol
Συμπληρωματικές μονάδες του SI		
επίπεδος γωνία	ακτίνιο (radian)	rad
στερεά γωνία	στερακτίνιο (steradian)	sr

Πίνακας 2 Προθέματα για δυνάμεις του 10 στο SI (Διεθνές Σύστημα Μονάδων)

Πολλα- πλάσιο	Πρόθεμα	Σύμβολο	Υποπολλα- πλάσιο	Πρόθεμα	Σύμβολο
10^1	δεκα- (deka)	da	10^{-1}	δεκατο- (deci)	d
10^2	εκατο- (hecto)	h	10^{-2}	εκατοστο- (centi)	c
10^3	χιλιο- (kilo)	k	10^{-3}	χιλιοστο- (milli)	m
10^6	μεγα- (mega)	M	10^{-6}	μικρο- (micro)	μ
10^9	γιγα- (giga)	G	10^{-9}	νανο- (nano)	n
10^{12}	τερα- (tera)	T	10^{-12}	πικο- (pico)	p
10^{15}	πετα- (peta)	P	10^{-15}	φεμτο- (femto)	f
10^{18}	εξα- (exa)	E	10^{-18}	αττο- (atto)	a

Πίνακας 3 Ορισμένες παράγωγες μονάδες του SI

Φυσικό μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο (Ορισμός)
γραμμομοριακή μάζα	χιλιόγραμμα ανά mole	kg mol^{-1}
γραμμομοριακή συγκέντρωση	mole ανά κυβικό μέτρο	mol m^{-3}
γραμμομοριακός όγκος	κυβικό μέτρο ανά mole	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
διαφορά δυναμικού	βολτ (volt)	$V = \text{J A}^{-1} \text{s}^{-1}$
δύναμη	νιούτον (newton)	$N = \text{kg m s}^{-2}$
ενέργεια	τζουλ (joule)	$J = N \text{m} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
επιτάχυνση	μέτρα ανά δευτερόλεπτο στο τετράγωνο	m s^{-2}
επιφάνεια	τετραγωνικό μέτρο	m^2
ηλεκτρική αντίσταση	ωμ (ohm)	$\Omega = V \text{A}^{-1}$
ηλεκτρικό φορτίο	κουλόμπ (coulomb)	$C = A \text{s}$
ισχύς	βατ (watt)	$W = \text{J s}^{-1}$
όγκος	κυβικό μέτρο	m^3
πίεση	πασκάλ (Pascal)	$\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$
πυκνότητα	χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο	kg m^{-3}
συχνότητα	χερτζ (hertz)	$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$
ταχύτητα	μέτρα ανά δευτερόλεπτο	m s^{-1}

Πίνακας 4 Φυσικοχημικές σταθερές

Όνομα	Σύμβολο	Τιμή
αριθμός του Avogadro	N_A	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
βαρυτική σταθερά	G	$6,673 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{kg}^{-2}$
γραμμομοριακός όγκος ιδανικού αερίου (0 °C και 1 atm)	V_m	$2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$
μονάδα ατομικής μάζας	amu	$1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$
σταθερά του Planck	h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
σταθερά των αερίων	R	$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
ταχύτητα του φωτός στο κενό	c	$2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
φορτίο του ηλεκτρονίου	e	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$