

**ΘΕΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ (II)**

- Υπολογίστε την μαγνητική ροπή υδατικού διαλύματος  $\text{Ce}^{3+}$ . Εξηγήστε την εφαρμογή του σχετικού τύπου. Α.Α Ce 58
- Εξηγήστε τις μεταβολές των αριθμών οξειδώσεως στα στοιχεία μεταπτώσεως και καταγράψτε τα διαγράμματα FROST για τα στοιχεία Mn, Mo και W.  
Α.Α. Mn = 25, Mo = 42, W=74.
- α) Ιδιότητες (μέχρι 3) των στοιχείων μεταπτώσεως οφειλόμενες στον μεταλλικό δεσμό.  
β) Ομοιότητες και διαφορές Λανθανοειδών και Ακτινοειδών.
- α) Από τα ιόντα  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$ , ποιο είναι το περισσότερο παραμαγνητικό και γιατί;
- Λανθανιδική συστολή: περιγραφική, εξήγηση, επιδράσεις
- Γιατί αίρεται ο εκφυλισμός των d-τροχιακών ενός στοιχείου μεταπτώσεως εντός οκταεδρικού πεδίου.
- Τι είναι τα τροχιακά LGO (τροχιακά ομάδας υποκαταστατών), πώς προκύπτουν και τι σκοπιμότητα εξυπηρετούν; Παραδείγματα.
- Ποιο σύμπλοκο από κάθε ζεύγος έχει μεγαλύτερη τιμή 10 Dq.  
α).  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  -  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$   
β).  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$  -  $\text{CoCl}_4^{2-}$   
γ).  $\text{TiF}_6^{3-}$  -  $\text{VF}_6^{2-}$   
δ).  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  -  $\text{Os}(\text{CN})_6^{4-}$   
ε).  $\text{CoF}_6^{4-}$  -  $\text{CoF}_6^{3-}$
- Στα σύμπλοκα  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  και  $\text{RuCl}_6^{3-}$  το 10 Dq είναι περίπου το ίδιο. Το  $\text{H}_2\text{O}$  και το  $\text{Cl}^-$  βρίσκονται στην ίδια θέση στην φασματοσκοπική σειρά; Εάν όχι, γιατί τότε έχουν όμοιο 10 Dq;
- Εξηγήστε γιατί τα ιόντα των αλογόνων βρίσκονται προς την αρχή της φασματοσκοπικής σειράς, η αμμωνία περίπου στο μέσον και το CO προς το τέλος.
- Εξηγήστε γιατί το  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  είναι διαμαγνητικό ενώ το  $\text{CoF}_6^{3-}$  είναι παραμαγνητικό.  
ΑΑ(Co)=27.
- Κατά την αντίδραση του  $\text{Co}(\text{II})$  με φθαλοκυανίνη  $\text{N}_4$  σχηματίζεται το τετρα-υποκατεστημένο σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{N}_4)]$  με μαγνητική ροπή 2,2BM. Με επίδραση NO στο σύμπλοκο αυτό σχηματίζεται το πεντα-υποκατεστημένο διαμαγνητικό σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{N}_4)(\text{NO})]$ . Εξηγήστε τα δύο αυτά μαγνητικά δεδομένα.  
ΑΑ.(Co)=27

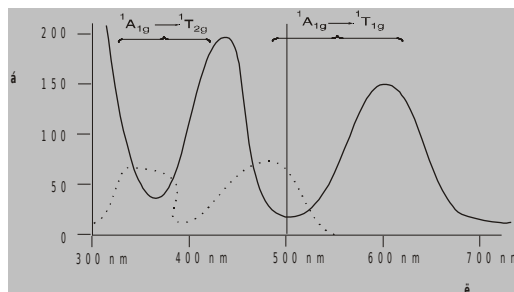
13. Εξηγήστε γιατί τα σύμπλοκα  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{MnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  παρά την διαφορετική γεωμετρία τους έχουν όλα μαγνητική ροπή περί τις 5.90 BM.  
A.A. Fe=26, Mn=25.
14. Το σύμπλοκο  $\text{NiCl}_4^{2-}$  έχει  $\mu_{\text{eff}}=4,2$  BM, ενώ το σύμπλοκο  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4^{2+}$  είναι διαμαγνητικό. Εξηγήστε την παρατηρούμενη αυτή μαγνητική συμπεριφορά.  
AA(Ni)=28
15. Με ισχυρού πεδίου υποκαταστάτες τα  $d^8$  στοιχεία μεταπτώσεως σχηματίζουν σύμπλοκα με στοιχειομετρία  $\text{ML}_4$ . Ποια είναι η επικρατέστερη γεωμετρία των συμπλόκων αυτών και γιατί;
16. Το Ni(II) σχηματίζει πολλά σύμπλοκα με αριθμό συντάξεως 4. Ορισμένα απ' αυτά έχουν μαγνητική ροπή  $\mu_{\text{eff}}=3$  BM και άλλα είναι διαμαγνητικά. Εξηγήστε πότε και γιατί αναμένεται η πρώτη και πότε και γιατί η δεύτερη συμπεριφορά. Ακόμα εξηγήστε γιατί τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Pd(II) είναι πάντοτε διαμαγνητικά. AA(Ni)=28, AA(Pd)=46
17. Ποια είναι η προτιμητέα δομή των τετραποκατεσημένων συμπλοκών και ιόντων Cu(I) και Cu(II) και γιατί ; Πώς εξηγείται η δράση της Πλαστοκυανίνης ως αποτελεσματικού μεταφορέα ηλεκτρονίων ; A.A Cu = 29
18. Το Ni(II) σχηματίζει σύμπλοκα με αριθμούς συντάξεως 4 και 6 και γεωμετρίες τετραεδρική και τετραγωνική και οκταεδρική. Από ποιους παράγοντες εξαρτάται η προτιμώμενη γεωμετρία;  
Συσχετίστε τις μαγνητικές ιδιότητες με τη γεωμετρία για τις παραπάνω περιπτώσεις.  
AA(Ni)=28
19. Εξηγήστε πως με βάση τις μαγνητικές ιδιότητες και μόνο μπορείτε να διακρίνετε τα οκταεδρικά, τα τετραεδρικά και τα τετραγωνικά σύμπλοκα του Ni(II). AA(Ni)=28
20. Τρία σύμπλοκα του Ni(II) έχουν τις εξής μαγνητικές ιδιότητες:  
Το πρώτο είναι διαμαγνητικό.  
Το δεύτερο έχει  $\mu_{\text{eff}}=3,95$  BM και το τρίτο έχει  $\mu_{\text{eff}}=2,85$  BM.  
Σε ποιες ομάδες σημείου ανήκουν τα σύμπλοκα αυτά και γιατί;  
AA(Ni)=28
21. Εξηγήστε τις διαφορές (αν υπάρχουν) στις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων:  
 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (oh),  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  ( $D_{4h}$ ) και  $\text{NiCl}_4^{2-}$  (Td).  
AA(Ni)=28
22. Το σύμπλοκο  $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \text{Cl}_2$  έχει  $\mu_{\text{eff}}=3,9$  BM, με βάση την τιμή αυτή εξηγήστε αν η υδραζίνη είναι μονοσχιδής ή δυσχιδής υποκαταστάτης.  
AA(Co)=27
23. Πώς προκύπτει η σχέση  $10Dq_{(\text{oh})} = (9/4)10Dq_{(\text{Td})}$  και ποια η φυσική σημασία αυτής;
24. Υπολογίστε την ΕΣΠΥ σε μονάδες ( $\Delta o/5$ )  $10 Dq/5$  για τα υψηλού και χαμηλού spin οκταεδρικά σύμπλοκα των τρισθενών ιόντων των στοιχείων μεταπτώσεως της πρώτης σειράς.  
AA=21-29
25. Υπολογίστε την ενέργεια σταθεροποίησης πεδίου υποκαταστατών στα οκταεδρικά σύμπλοκα με δομή κεντρικού ατόμου  $d^{4-7}$ .

26. Εξηγήστε, δίνοντας ποιοτικό διάγραμμα, πώς αναμένεται να μεταβάλλονται οι ενέργειες υδατώσεως των δισθενών στοιχείων μετάπτωσης.  
AA=21-29 (1ης σειράς)
27. α). Τι λειο το θεώρημα Jahn-Teller;  
β). Δομικές εφαρμογές του θεωρήματος Jahn-Teller.  
γ). Τα εξαυποκατεστημένα σύμπλοκα του Co(II) υψηλού spin αναμένετε να έχουν δομή κανονικού ή παραμορφωμένου οκταέδρου ;  
AA(Co)=27
28. Γιατί τα περισσότερα σύμπλοκα του Cu<sup>II</sup> (AA=29) είναι είτε τετραγωνικά, είτε τετραγωνικώς παραμορφωμένα οκταεδρικά ;
29. Αποκλίνουν ή όχι από τη δομή και τη συμμετρία Oh τα σύμπλοκα του Cu<sub>2</sub>[CuL<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> ;  
AA(Cu)=29
30. Εξηγήστε το γεγονός ότι στον κρύσταλλο του CrF<sub>2</sub> όπου το Cr περιβάλλεται από έξι ιόντα φθορίου οι τέσσερις δεσμοί Cr-F έχουν μήκος 200pm ενώ οι δύο 243pm. A.A.Cr=24.
31. Οι δύο πρώτες διαδοχικές σταθερές σταθερότητας ισορροπίας Cu-αιθυλενοδιαμίνης είναι αρκετά υψηλές (K<sub>1</sub>=K<sub>2</sub>=10<sup>10</sup>), η τρίτη όμως είναι πολύ μικρή (K<sub>3</sub>=10<sup>-0.9</sup>). Εξηγήστε.  
AA(Cu)=29
32. Στο εξανιτροχαλκικό (II) ανιόν εμφανίζονται δύο είδη τιμών Cu-N, με μήκη 205,0 και 231,3 pm αντίστοιχα. Εξηγήστε την παρατηρούμενη αυτή διαφοροποίηση.  
AA(Cu)=29
33. Κατά τη διάλυση του κίτρινου διαμαγνητικού συμπλόκου Ni(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup> σε H<sub>2</sub>O προκύπτει πράσινο διάλυμα από το οποίο απομονώνεται πράσινο στερεό με μ<sub>eff</sub>=2,95 BM. Με θέρμανση του στερεού αυτού, ανακτάται το αρχικό κίτρινο σύμπλοκο. Σε ποιες χημικές μεταβολές οφείλονται οι πιο πάνω αλλαγές χρώματος και μαγνητικών ιδιοτήτων και πως εξηγούνται ;  
AA(Ni)=28
34. Σε υδατικό διάλυμα NH<sub>3</sub> διαλύεται FeCl<sub>3</sub>. Δώστε και χαρακτηρίστε όλα τα πιθανά προϊόντα. A.A. Fe=26  
Εξηγήστε το ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>  
AA(Ti)=22
35. Προβλέψτε και εξηγήστε το d-d φάσμα του [FeF<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Αναμένεται το ίδιο φάσμα για το Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> και γιατί ; Σημειώστε τις πιθανές μεταπτώσεις.  
AA(Fe)=26
36. Κατά τη διάλυση διχλωριδίου του κοβαλτίου σε H<sub>2</sub>O προκύπτει ροδόχρουν διάλυμα A. Με προσθήκη πυκνού υδροχλωρικού οξέος στο A διάλυμα προκύπτει έντονο κυανούν διάλυμα B το οποίο, στη συνέχεια, δίνει κιτρινοπορτοκαλόχρουν διάλυμα Γ με κατεργασία με αμμωνία και διαβίβαση αέρα δια μέσω αυτού. Σε ποια προϊόντα οφείλονται τα χρώματα των διαλυμάτων A, B, Γ και να γραφούν οι αντιδράσεις με τις οποίες σχηματίζονται. Γιατί τα χρώματα των διαλυμάτων A, B και Γ είναι τόσο διαφορετικά μεταξύ τους ; Σε ποιες μεταπτώσεις οφείλονται;  
AA(Co)=27
37. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τις θέσεις των ταινιών απορρόφησης (d-d) ενός οκταεδρικού συμπλόκου, πως και γιατί;

38. Βρείτε τον όρο της θεμελιώδους κατάστασης ενός  $d^2$  ιόντος και τους όρους στους οποίους διασχίζεται εντός οκταεδρικού πεδίου, τους οποίους να τοποθετήσετε σε κατάλληλο διάγραμμα σταθμών ενέργειας.
39. Τι εκφράζει ο νεφελουξητικός λόγος και τι συμπεράσματα εξάγονται από το μέγεθός του ;
40. Τα σύμπλοκα  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  και  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  έχουν αντίστοιχα τις ταινίες απορρόφησης :  $8600, 13500, 25300 \text{ cm}^{-1}$  και  $10700, 17500, 28300 \text{ cm}^{-1}$ . Σε ποιες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις αντιστοιχούν οι ταινίες; Υπολογίστε τις τιμές  $Dq$  και τις αναμενόμενες θέσεις των επιτρεπομένων από το  $sp^n$  ταινιών και δικαιολογήστε τις αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές. Ακόμα, δικαιολογήστε τις σχετικές θέσεις των ταινιών των δύο συμπλόκων και υπολογίστε το νεφελουξητικό λόγο  $\beta$  στο καθένα.
41. Τα σύμπλοκα  $Co(NH_3)_6^{2+}$  και  $Co(H_2O)_6^{2+}$  εμφανίζουν ανά τρεις ταινίες στα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης και συγκεκριμένα στα  $10700, 17500$  και  $28300 \text{ cm}^{-1}$  το πρώτο και  $8600, 13500,$  και  $25300 \text{ cm}^{-1}$  το δεύτερο. Αποδώστε τις ταινίες αυτές στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και υπολογίστε τις τιμές των παραμέτρων  $10 Dq$  και  $B'$  για τα δύο σύμπλοκα.
42. Το  $V(OH_2)_6^{3+}$  εμφανίζει στην ορατή περιοχή δύο ταινίες στα  $17400 \text{ cm}^{-1}$  και στα  $25700 \text{ cm}^{-1}$ . Θεωρώντας αμελητέα την αλληλεπίδραση των όρων  ${}^3T_{1g(f)}$  και  ${}^3T_{1g(p)}$  και ότι η πρώτη ταινία αποδίδεται στη μετάπτωση  ${}^3T_{1g(f)} \rightarrow {}^3T_{2g(f)}$ , αποδώστε τη δεύτερη ταινία και προσδιορίστε τη θέση της τρίτης αναμενόμενης και την τιμή  $B'$ .

$$AA(V)=23$$

43. Στο παραπλεύρως σχήμα-διάγραμμα, δίνονται τα d-d φάσματα των συμπλόκων  $Co(en)_3^{3+}(\dots)$  και  $Co(OX)_3^{3-}(-)$ . Σε ποιες μεταπτώσεις αποδίδονται οι εμφανιζόμενες ταινίες; Σχολιάστε τις σχετικές θέσεις των ταινιών των δύο συμπλόκων.  $AA=27$   $OX=οξαλικό \text{ ιόν}$ .



44. Εξηγήστε γιατί οι ενέργειες των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στα τετραεδρικά σύμπλοκα είναι μικρότερες από εκείνες των οκταεδρικών, ενώ συμβαίνει το αντίθετο για τις σχετικές εντάσεις των αντίστοιχων ταινιών απορρόφησης.
45. Τα σύμπλοκα  $Co(H_2O)_6^{2+}$  και  $[CoCl_4]^{2-}$  εμφανίζουν τις (d-d) ταινίες :
- $Co(H_2O)_6^{2+}$  :  $8100, 16000, 19400 \text{ cm}^{-1}$
- $[CoCl_4]^{2-}$  :  $3500, 5460, 14700 \text{ cm}^{-1}$

Οι συντελεστές απορρόφησης των ταινιών του πρώτου συμπλόκου είναι περίπου 100 φορές μικρότεροι από εκείνους του δευτέρου. Σε ποιες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις οφείλονται οι ταινίες των δύο συμπλόκων; Εξηγήστε τις σχετικές θέσεις των ταινιών των δύο συμπλόκων και τη διαφορά στους συντελεστές απορρόφησης.

46. Το φάσμα απορρόφησης του κρυσταλλικού  $K_4CoF_6$ , στο οποίο το  $Co$  περιβάλλεται οκταεδρικά από  $6F^-$ , εμφανίζει τις εξής ταινίες: 7.15, 15.2 και 19.2 ΚΚ. Σε ποιες μεταπτώσεις αποδίδονται οι εν λόγω ταινίες; Υπολογίστε τις παραμέτρους

10 Dq, B' και β.

$$B\text{Co}^{2+}=0,97 \text{ KK.}$$

47. Δώστε και εξηγήστε τα d-d φάσματα των συμπλόκων:  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  (trans, cis).
48. Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορροφήσεως των cis και trans-διφθορο-τετραμμινικοβαλτίου (III) διαφέρουν ως προς τον αριθμό, τις θέσεις και τις εντάσεις των ταινιών απορροφήσεως. Σκιτσάρετε τα φάσματα αυτά, αποδώσετε τις ταινίες στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και εξηγήστε τις παρατηρούμενες διαφορές.  
 $AA(\text{Co})=27$
49. Ποιες διαφορές αναμένετε στα ηλεκτρονικά φάσματα απορροφήσεως των cis- και trans  $-\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2^+$ . A.A.Rh=45.
50. Πώς διασχίζεται ο όρος  ${}^4\text{F}$  (από κατανομή  $d^7$ ) σε πεδίο υποκαταστατών συμμετρίας  $D_{4h}$ ;
51. Προβλέψτε και εξηγήστε τα φάσματα και τις τιμές  $\mu_{\text{eff}}$  των Oh συμπλόκων Cr(II).  
 $AA(\text{Cr})=24$
52. Σημειώστε τις αναμενόμενες ηλεκτρονικές (d-d) μεταπτώσεις για τα σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  και  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , εξηγώντας με κάθε λεπτομέρεια τις απαντήσεις σας.
53. Το εξαφθορομαγγανικό κάλιο,  $\text{K}_3\text{MnF}_6$ , εμφανίζει τα εξής χαρακτηριστικά: μια ευρεία ταινία απορροφήσεως, περί τα  $14500 \text{ cm}^{-1}$  και μια στενότερη, περί τα  $9500 \text{ cm}^{-1}$ . Σε ποιες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις οφείλονται οι ταινίες αυτές; Ακόμα, σχολιάστε την τιμή της μαγνητικής ροπής αυτού.  
 $(\mu_{\text{eff}}=4,90 \text{ BM}) \quad AA(\text{Mn})=25$
54. Το σύμπλοκο  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$  εμφανίζει στο d-d φάσμα απορροφήσεως του μια ευρεία ταινία στα  $16000 \text{ cm}^{-1}$  και μια οξύτερη στα  $10000 \text{ cm}^{-1}$ . Υπολογίστε το  $\mu_{\text{eff}}$  του συμπλόκου.  
 $AA(\text{Cr})=24, (\lambda=135 \text{ cm}^{-1} \text{ και } T_{1\rho}=0)$
55. Ένα σύμπλοκο του χρωμίου χαρακτηρίζεται από  $X_M=0.58 \cdot 10^{-2} \text{ cgs}$  στους 300K. Υπολογίστε όσο το δυνατόν περισσότερα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του εν λόγω συμπλόκου. A.A.Gr=24.
56. Πόσες ταινίες (d-d) αναμένετε στα φάσματα απορροφήσεως των συμπλόκων  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  και  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  και σε ποιες μεταπτώσεις αποδίδονται;  
 $AA(\text{Cr})=24$
57. Το σύμπλοκο του Ni(II),  $d^8$ ,  $\text{NiR}_4\text{Cl}_2$  (R=οργανική ρίζα) εμφανίζει τρεις ταινίες στο d-d φάσμα του. Η απορροφητικότητα ε έχει τιμή 150 και για τις τρεις ταινίες. Το R- και το Cl<sup>-</sup> είναι γειτονικά στη φασματοσκοπική σειρά. Είναι ή δεν είναι τα Cl<sup>-</sup> ενωμένα με το Ni(II); Εξηγήστε.
58. Εξηγήστε γιατί τα υδατικά διαλύματα των περισσότερων αλάτων του Mn(II) είναι ασθενέστερα χρωματισμένα, ενώ τα αντίστοιχα διαλύματα των  $\text{MnO}_4^-$  είναι εντονότατα χρωματισμένα.  
 $AA(\text{Mn})=25.$
59. Εξηγήστε γιατί τα διαλύματα  $\text{MnCl}_2$  είναι άχρωμα ενώ εκείνα του  $\text{MnCl}_3$  είναι καστανόχρωμα. A.A. Mn=25.

60. Το σύμπλοκο  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  εμφανίζει τρεις ταινίες στο φάσμα απορρόφησης ( $10700, 17500$  και  $28300 \text{ cm}^{-1}$ ) και  $\chi_M = 3.97 \cdot 10^{-3} \text{ cgs}$  στους  $300\text{K}$ . Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς της spin – orbit συζεύξεως  $\lambda$  θεωρώντας αμελητέο τον ανεξάρτητο της θερμοκρασίας παραμαγνητισμό. A.A..Ni =28.
61. Δείξτε πως υπολογίζεται η σταθερά της spin - orbit συζεύξεως του Ni II στα Oh σύμπλοκά του από τα d-d φάσματα και τις μαγνητικές ιδιότητες αυτών.  
AA(Ni)=28
62. Υπολογίστε την αναμενόμενη  $\mu_{\text{eff}}$  και τις σταθερές  $B'$ ,  $\beta$  και  $Dq$  του  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ , το οποίο εμφανίζει τρεις ταινίες στο d-d φάσμα απορρόφησης ( $8500, 13800$  και  $25300 \text{ cm}^{-1}$ ) και για το οποίο  $T_1\rho=0$ .  
( $\lambda=-270 \text{ cm}^{-1}$  και  $B(\text{Ni}_{(g)}^{2+})=1000 \text{ cm}^{-1}$ ).  
AA(Ni)=28
63. Το σύμπλοκο  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  εμφανίζει τρεις d-d ταινίες απορρόφησης στα  $10700, 17500$  και  $28300 \text{ cm}^{-1}$  και χαρακτηρίζεται από  $\mu_{\text{eff}}=3,10 \text{ BM}$ . Να υπολογιστεί η σταθερά της spin-orbit συζεύξεως  $\lambda$ . Να μην ληφθεί υπ' όψη ο ανεξάρτητος της θερμοκρασίας παραμαγνητισμός.  
AA(Ni)=28
64. Ορισμένα ιόντα σχηματίζουν οκταεδρικά σύμπλοκα, τόσο χαμηλού, όσο και υψηλού spin. Καμιά φορά, η μαγνητική ροπή των συμπλόκων αυτών έχει ενδιάμεση τιμή. Πού οφείλεται το φαινόμενο αυτό και σε ποιών ηλεκτρονικών κατανομών ιόντα το αναμένεται;
65. Σχολιάστε τα παρακάτω δεδομένα: Ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Fe(II), στη θερμοκρασία δωματίου έχει  $\mu_{\text{eff}}=3,10 \text{ BM}$ , στους  $60^\circ\text{C}$  έχει  $\mu_{\text{eff}}=5,20 \text{ BM}$  και στη θερμοκρασία υγρού αζώτου είναι διαμαγνητικό.  
AA(Fe)=26
66. α). Τι είναι φαινόμενο cotton. Εξήγηση και εφαρμογές.  
β). Τι είναι φάσμα οπτικής περιστροφικής διασποράς και κυκλικού διχρωισμού και σε τι χρησιμεύουν; Παραδείγματα.
67. Το  $\text{D}(+)-[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$  σε υδατικό διάλυμα παρουσιάζει δύο d-d ταινίες απορρόφησης. Καταγράψτε την καμπύλη οπτικής στροφικής διασποράς και κυκλικού διχρωισμού επί του ποιοτικού διαγράμματος απορρόφησης. A.A.  
Co 27
68. Να σχεδιαστούν οι στερεοχημικοί τύποι όλων των ισομερών του  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_3$  να καταγραφεί η διπολική τους ροπή και η οπτική τους δραστηριότητα.  
A.A. Mn=25, Co=27, Cu=29.
69. Ποια είναι τα βασικά χαρακτηριστικά (συστατικά) του δεσμού “Μετάλλου-Υποκαταστάτη” στα σύμπλοκα του μονοξειδίου του άνθρακα και των ακόρεστων οργανικών μορίων και πως προκύπτει;
70. Σχολιάστε το γεγονός ότι η αντίδραση ανταλλαγής της ολεφίνης στο άλας Zeisse συμπληρώνεται σε ένα λεπτό στους  $0^\circ\text{C}$  ενώ η αντίστοιχη αντίδραση στο σύμπλοκο  $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  είναι εξαιρετικά αργή. A.A. Pt=78, Rh=45.
71. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την συχνότητα δόνησης του CO στα μεταλλικά καρβονύλια, πως και γιατί;

72. Εξηγήστε γιατί στα μεταλλικά καρβονύλια-π-σύνδεσης του CO με τα μέταλλα γίνεται μέσω του C και όχι μέσω του O, και γιατί τα σύμπλοκα αυτά είναι αποκλειστικά χαμηλού spin.
73. Να εξηγήσετε τις παρατηρούμενες διαφορές στις συχνότητες δονήσεως,  $C \equiv O$  M-C στις παρακάτω ενώσεις:  
Επίσης, εξηγήστε με συντομία την ικανότητα του CO να σταθεροποιεί χαμηλές καταστάσεις οξειδώσεως των στοιχείων μεταπτώσεων.

	$V(CO)_6^-$	$Cr(CO)_6$	$Mn(CO)_6^+$
$\nu(C \equiv O)$	1859	1981	2101
$\nu(M-C)$	460	441	416

74. α) Προτείνετε δομή (ισομερές) για την ένωση  $Cr(CO)_4L_2$  (όπου  $L = PPh_3$ ) αν το IR φάσμα της εμφανίζει μια πολύ έντονη ταινία στα  $1890\text{ cm}^{-1}$  στην περιοχή των τάσεων του CO (και δυο μη αξιολογήσιμες ασθενές ταινίες) .

β) Εξηγήστε πως σχηματίζεται δεσμός (i) σε μέταλλο-καρβονύλια και (ii) σε αλκενικά σύμπλοκα μετάλλων .

75. Γράψτε σχετικά με (i) το πρότυπο Dewar – Chatt , (ii) τη μετάθεση αλκυλίου (iii) την πυρηνόφιλη προσβολή του άνθρακα μεταλλοκαρβονυλίου.

76. Εξηγήστε πώς και γιατί υποκαταστάτες “ π-οξέα ” σταθεροποιούν χαμηλές καταστάσεις οξειδώσεως των στοιχείων μεταπτώσεως. Παραδείγματα.

77. Δομικές ομοιότητες και διαφορές μεταξύ των συμπλόκων του CO και του  $N_2$ .

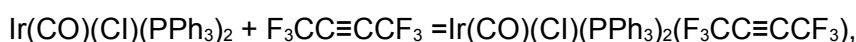
78. Εξηγήστε το φαινόμενο ότι το  $(\eta^6-C_6H_5COOH)Cr(CO)_3$  είναι ισχυρότερο οξύ από το  $C_6H_5COOH$  και  $(\eta^6-C_6H_5NH_2)Cr(CO)_3$  είναι ασθενέστερη βάση από την ανιλίνη  $C_6H_5NH_2$ .

79. Ποια είναι τα βασικά χαρακτηριστικά του δεσμού M-ολεφίνης στο άλας zeise; Μεταβάλλεται η  $\nu_{\text{δονήσεως}}$  της ομάδας  $C=C$  και πώς;

80. Σκιτσάρετε τον τρόπο συνδέσεως μιας ολεφίνης με ένα μέταλλο μεταπτώσεως. Δομικές διαφορές μεταξύ σ και π-αλλυλικών συμπλόκων.

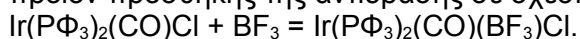
81. Εξηγήστε, γιατί, κατά την σύμπλεξη του τετραφθοροαιθίνιου με χαμηλής καταστάσεως οξειδώσεως στοιχεία μεταπτώσεως, ο υβριδισμός του άνθρακα γίνεται περίπου  $sp^3$ .

82. Εξηγήστε γιατί στο προϊόν της αντιδράσεως,



η συχνότητα δονήσεως του δεσμού  $C \equiv C$  μειώνεται κατά  $500\text{ cm}^{-1}$  ενώ η συχνότητα δονήσεως του καρβονυλίου αυξάνεται κατά  $75\text{ cm}^{-1}$ . Α.Α. .  $I_r=77$ .

83. Αναμένετε μεταβολή και ποια στο IR φάσμα (στην περιοχή του καρβονυλίου) στο προϊόν προσθήκης της αντίδρασης σε σχέση με την αρχική ουσία;



AA(B)=5, AA(Ir)=77

84. Εξηγήστε γιατί η ένωση  $\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$  εμφανίζει IR ταινίες στους 2040 και  $1991 \text{ cm}^{-1}$  ενώ η ένωση  $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_3$  εμφανίζει IR ταινίες στους 1945 και  $1851 \text{ cm}^{-1}$ .
85. Πώς εξηγείται η μεγάλη τάση του Co να σχηματίσει οκταεδρικά αμινικά σύμπλοκα με αριθμό οξειδώσεως +3, σε αντίθεση με το  $\text{Ni}^{2+}$ ;  
 $\text{AA}(\text{Co})=27, \text{AA}(\text{Ni})=28$
86. Το  $\text{Ni}(\text{II})$  σχηματίζει με τους υποκαταστάτες L και L' τα σύμπλοκα  $\text{NiL}_6^{2+}$  και  $\text{NiL}'_6^{2+}$ . Οι υποκαταστάτες L και L' είναι εξίσου σ-δότες, αλλά διαφέρουν ως προς την π-οξύτητα τους. Αναφέρετε ένα πειραματικό κριτήριο διάκρισης των L και L' ως προς την εν λόγω ιδιότητα.  
 $\text{AA}(\text{Ni})=28$
87. Πολλά στοιχεία μεταπτώσεως σχηματίζουν με το μοριακό υδρογόνο σύμπλοκα του τύπου  $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ , στα οποία η  $\nu_{\text{H-H}}$  βρίσκεται στην περιοχή  $2500\text{-}3100\text{cm}^{-1}$  ενώ για το ελεύθερο υδρογόνο  $\nu_{\text{H-H}}=4000\text{cm}^{-1}$ . Εξηγήστε την παρατηρούμενη αυτή διαφορά.
88. Γιατί τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως είναι, κατά κανόνα, σύμπλοκα χαμηλού spin. Ποιες γεωμετρίες ευνοούνται για  $d^6, d^8, d^{10}$  στοιχεία μετάπτωσης και γιατί;
89. Γιατί τα καρβονύλια  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_x$  και  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_x$  απαντούν ως διμερή;  
 $\text{AA}(\text{Mn})=25, \text{AA}(\text{Co})=27$
90. Προβλέψτε τις πιθανότερες δομές των ενώσεων με τους εμπειρικούς τύπους:  
 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NO})]_x$  και  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_y$ .  $\text{A.A.Ni}=28$ .
91. Μια οργανομεταλλική ένωση ( $\text{MB}=354$ ) περιέχει  $n^5 - \text{C}_5\text{H}_5$  και CO σε αναλογία 1:2.  
 Το IR φάσμα εμφανίζει 3 ταινίες στους 2000, 1950 και 1800  $\text{cm}^{-1}$  κυματαριθμούς. Αντιδρά διαδοχικά με αμάλγαμα Νατρίου,  $\text{CH}_3\text{I}$  και CO, για να προκύψει ένα νέο ακραίων ομάδων CO και μία επί πλέον ταινία στους 1600  $\text{cm}^{-1}$  κυματαριθμούς.  
 Προτείνετε την ταυτότητα των δύο ενώσεων και σχολιάστε τα πειραματικά δεδομένα. ( $\text{AB}_{25}\text{Mn} = 55$ ,  $_{27}\text{Co} = 59$ ,  $_{26}\text{Fe} = 56$ ,  $_{6}\text{C} = 12$ )
92. Διμερής καρβονυλική ένωση του μαγγανίου (ένωση A) ανάγεται δίνοντας ένωση B, η οποία αντιδρώντας με οξύ δίνεται ένωση Γ, ενώ αντιδρώντας με  $\text{CH}_3\text{I}$  και CO δίνει την ένωση Δ. Τέλος, η ένωση B αντιδρά με αλλυλοχλωρίδιο ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ ) και δίνει ένωση E 18-ηλεκτρονίων. Ποιες μπορεί να είναι οι ενώσεις A – E και ποιες οι αντιδράσεις από τις οποίες προκύπτουν;  
 Σημειώστε επιπλέον ποια θα είναι η απτικότητα της αλλυλομάδας στην ένωση E.  $\text{A.A. Mn} = 25$ .
93. Μια οργανομεταλλική ένωση A αντιδρά με νάτριο και δίνει την ένωση B. Κατεργασία της B με  $\text{CH}_3\text{I}$  δίνει νέα ένωση C η οποία, κατά την αντίδραση με CO, δίνει την ένωση D. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, ταυτοποιήστε τις τέσσερις ενώσεις A-D και εξηγήστε τις συντελούμενες αντιδράσεις.

α) Ένωση A: MB. 354. Φάσμα IR: Ακραίες ομάδες CO και  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι.  $H^1NMR$  φάσμα:  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι.  $C^{13}NMR$  φάσμα: δυο τύποι ανθράκων σε αναλογία 5:2.

β) Ένωση B: Αγωγιμότητα 1:1 ηλεκτρολύτης. Φάσμα IR: Ακραίες ομάδες CO και  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι.  $H^1NMR$  φάσμα:  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι.  $C^{13}NMR$  φάσμα: δυο τύποι ανθράκων σε αναλογία 5:2.

γ) Ένωση C: M.B. 192. Φάσμα IR: Ακραίες ομάδες CO και  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι.  $H^1NMR$  φάσμα:  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι και ομάδες  $CH_3$  (Αναλογία πρωτονίων 5:3)  $C^{13}NMR$  φάσμα: τρεις τύποι ανθράκων σε αναλογία 5:2:1.

δ) Ένωση D: Φάσμα IR: Ακραίες ομάδες CO και  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι.  $H^1NMR$  φάσμα:  $\eta^5$ -cr δακτύλιοι και ομάδες  $COCH_3$  (αναλογία πρωτονίων 5:3).  $C^{13}NMR$  φάσμα: τέσσερις τύποι ανθράκων σε αναλογία 5:2:1:1.

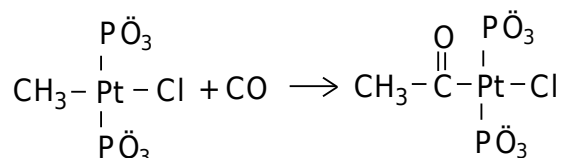
AB(Mn)=55, (Fe)=56, (Co)=59 και AA αυτών: 25, 26, 27. cr=κυκλοπενταδιενιλικό ανιόν).

94. Αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και αναγωγικής αποσπάσεως. Σε ποιες περιπτώσεις ευνοούνται και γιατί; Παραδείγματα.

95. Ποια θα είναι τα προϊόντα αντίδρασης του  $H_2$  με (i)  $Co_2(CO)_8$  (ii)  $Ir(CO)(Cl)(Pet_3)_2$ .

Εξηγήστε αν οι αντιδράσεις είναι οξειδωτικής προσθήκης. Προτείνετε επίσης δύο ακόμη παραδείγματα αντιδράσεων δημιουργίας δεσμού M-H.

96. Προτείνετε μηχανισμό για την αντίδραση:



που είναι πρώτης τάξεως και ως προς τα δυο αντιδρώντα.

97. Το φάσμα IR της ένωσης  $Rh_2I_2(CO)_2(PPh_3)_2$  εμφανίζει δυο δονήσεις έκτασης του CO στα 2061 και 2005  $cm^{-1}$ . Προτείνετε δομή που να συμφωνεί μ' αυτά τα δεδομένα. AA(Rh)=54

98. Κατά την κατεργασία  $Cr_2Mn$  με NO και CO προκύπτει το διαμαγνητικό σύμπλοκο  $Cr_2Mn_2(NO)_2(CO)_2$ . Το τελευταίο εμφανίζει στο υπέρυθρο φάσμα μια ταινία στα 1720  $cm^{-1}$  που αποδίδεται στο NO και μια στα 1830  $cm^{-1}$  που αποδίδεται στο Co. Προτείνετε δομή που να συμφωνεί με τα πιο πάνω δεδομένα.

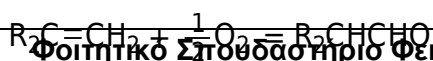
AA(Mn)=25

99. Με ποιον κυρίως μηχανισμό διασπώνται τα  $\sigma$ -αλκυλοπαράγωγα των στοιχείων μεταπτώσεως. Εξηγήστε τη σταθερότητα του  $Rh(NH_3)_5(C_2H_5)^{2+}$ .

AA(RH)=45

100. Να δοθούν δύο παραδείγματα επιπέδων τετραγωνικών συμπλοκών που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Να γραφούν οι καταλυόμενες αντιδράσεις, ο πόλος του αντίστοιχου συμπλόκου και να εξηγηθούν τα στάδια των καταλυόμενων αντιδράσεων.

101. Δώστε και εξηγήστε λεπτομερώς όλα τα στάδια της καταλυτικής πορείας:



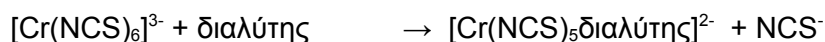
102. Καταλυτική καρβονυλίωση της μεθανόλης. Περιγράψτε τον σχετικό καταλυτικό κύκλο.
103. Καταλυτική καρβονυλίωση μεθανόλης : ποιος είναι ο καταλύτης , ποιο το βήμα της οξειδωτικής προσθήκης , ποια ενδιάμεσα είναι σύμπλοκα 16 και ποια 18 ηλεκτρονίων ;
104. Δώστε τον σχετικό καταλυτικό κύκλο της οξείδωσης του προπενίου σε προπανάλη.
105. Κατά την επίδραση CO σε CH<sub>3</sub>OH παρουσία Rh(CO)<sub>2</sub>I<sup>-</sup> παράγεται CH<sub>3</sub>COOH.
106. Προτείνετε μέθοδο δευτερίωσης του βενζολίου προς δημιουργία C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> , με καταλύτη ένωση του Pt.
107. Πως σχηματίζεται ο δεσμός M-H<sub>2</sub> στα σύμπλοκα του διυδρογόνου.
108. Γενικές μέθοδοι παρασκευής μεταλλικών καρβονυλίων.
109. Εξηγήστε γιατί κατά την διαλυτοποίηση στερεού τετραοξικού διροδίου σε πυριδίνη, η συχνότητα δονήσεως του δεσμού Rh-Rh ελαττώνεται.  
AA(Rh)=45
110. Εξηγήστε τη μοριακή και ηλεκτρονική δομή της πλειάδας Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub> και εξηγήστε ακόμη γιατί αυτή αντιδρά εύκολα με μονοσχιδείς υποκαταστάτες L και δίνει προϊόντα προσθήκης Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>L<sub>3</sub>.
111. α).Τι είναι μεταλλική πλειάδα ;  
β). Ποια είναι τα είδη δεσμών μετάλλου-μετάλλου (M-M) στις μεταλλικές πλειάδες και πως προκύπτουν ;
112. Σε κατάλληλο ποιοτικό διάγραμμα σταθμών ενέργειας μοριακών τροχιακών, δώστε την ηλεκτρονική δομή και υπολογίστε την τάξη δεσμού M-M των μεταλλικών πλειάδων Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub><sup>2-</sup>, Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub><sup>4-</sup>, Ru<sub>2</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.
113. Το Mo<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>4+</sup> είναι διαμαγνητικό, ενώ το Mo<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>3-</sup> είναι παραμαγνητικό. Εξηγήστε, δείχνοντας σε κατάλληλο διάγραμμα μοριακών τροχιακών (ποιοτικό), την ηλεκτρονική δομή των δυο συμπλόκων. Ποια είναι η τάξη δεσμών στα δυο σύμπλοκα;  
β). Αυξάνεται ή ελαττώνεται η τάξη δεσμών M-M κατά την προσθήκη υποκαταστατών στις αξονικές θέσεις των συμπλόκων M<sub>2</sub>X<sub>8</sub> και Rh<sub>2</sub>AC<sub>4</sub>). AA(Mo)=42, (Rh)=45, (Ac=CH<sub>3</sub>COO-).
114. Ποια αναμένεται να είναι η τάξη δεσμού M-M στις ενώσεις Mo<sub>2</sub>(AcO<sub>4</sub>) και [Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ; Επίσης , να εξηγηθεί γιατί η ένωση [Mo<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> έχει μήκος δεσμού M-M 2,17 Å, ενώ στην ένωση [Mo<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> το αντίστοιχο μήκος δεσμού είναι 2,11 Å . A.A Mo = 42 , Rh = 45 , AcO = οξικό ανιόν .
115. Υπολογίστε την τιμή μσ του συμπλόκου Ru<sub>2</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.  
AA(Ru)=44

116. Βρείτε την τάξη δεσμών M-M στις μεταλλικές πλειάδες:  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$ ,  $\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}$ ,  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ .
117. Εξηγήστε χρησιμοποιώντας διαγράμματα ΜΤ, σε ποιο από τα σύμπλοκα  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ,  $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ , το μήκος δεσμού M-M θα είναι μεγαλύτερο. Συμπεριφορά των συμπλοκών ενός μαγνητικού πεδίου.
- A.A. Mo=42, Rh=45.
118. Εξηγήστε τη διαφορά στα μήκη δεσμών W-W:
- 1) 274 pm στο μεταλλικό βολφράμιο και
  - 2) 242 pm στο  $\text{W}_2\text{Cl}_8^{2+}$ . A.A.W=74.
119. Οι συχνότητες δονήσεως  $V_{\text{M-M}}$  στις μεταλλικές πλειάδες  $\text{Rh}_2\text{Ac}_4$ ,  $\text{Ru}_2\text{Ac}_4$ ,  $\text{Tc}_2\text{Ac}_4$  και  $\text{Mo}_2\text{Ac}_4$  βρίσκονται στα 350, 380, 410 και 440  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοίχως. Οι πλειάδες αυτές διαλύονται σε πυριδίνη και από τα διαλύματα απομονώνονται τα σύμπλοκα  $\text{M}_2\text{Ac}_4(\text{Py})_2$  με  $V_{\text{M-M}}$  κατά 10  $\text{cm}^{-1}$  περίπου μικρότερες από προηγουμένως. Εξηγήστε τα σχετικά μεγέθη στις  $V_{\text{M-M}}$  των  $\text{M}_2\text{Ac}_4$  και τις παρατηρούμενες μεταβολές αυτών στα  $\text{M}_2\text{Ac}_4 \cdot 2\text{py}$ .
- AA(Rh)=45, (Ru)=44, (Tc)=43 και (Mo)=42
120. Η ένωση  $\text{H}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_8$  έχει συμμετρία  $D_{4h}$  και ακολουθεί τον κανόνα των 18e<sup>-</sup>. Περιέχει η ένωση αυτή δεσμό Mo-Mo και αν ναι προσδιορίστε την ηλεκτρονική δομή και την τάξη δεσμού του κόρου  $\text{Mo}_2$ . A.A. Mo=42.
121. Αναγωγή της ένωσης  $(\eta^5\text{-Cp})\text{CrCl}(\text{NO})_2$  με  $\text{NaBH}_4$  δίνει το διμερές  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Cr}(\text{NO})_2]_2$  με  $V(\text{NO})$  στα 1672 και 1505  $\text{cm}^{-1}$  και λόγο έντασης 1:1. Προτείνετε πιθανή δομή του διμερούς, δίνοντας τις απαραίτητες επεξηγήσεις.
- AA(Cr)=24
122. Ποια είναι τα κύρια χαρακτηριστικά των μηχανισμών A, D, Ia, Id, των αντιδράσεων αντικατάστασης;
123. Δικαιολογήστε τη διαφορά στις σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων:
- $$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \quad K=10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$
- $$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \quad K=10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$
- A.A. (Fe)=26, (Ru)=44.
124. Σχολιάστε τις τιμές των σταθερών ταχύτητας των αντιδράσεων:
- $$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_s(*\text{OH})_2^{n+} + \text{H}_2\text{O}$$
- $\text{M}=\text{Cr}^{2+}$  ( $K=10^{8,3}$ ),  $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$  ( $K=10^8$ ),  $\text{M}=\text{Cr}^{3+}$  ( $K=10^{-5}$ )  $\text{sec}^{-1}$ .
- AA(Cr)=24, AA(Cu)=29

125. Διάκριση μεταξύ συμφοούς και στοιχειομετρικού μηχανισμού μιας αντίδρασης.
126. Κινητικά και Θερμοδυναμικά κριτήρια διακρίσεως των μηχανισμών α και d αντιδράσεων αντικαταστάσεως.
127. Πειραματική διάκριση α και d συμφοούς μηχανισμού.
128. Οι παρακάτω πληροφορίες πάρθηκαν στους 50°C για την υδάτωση του  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  (Καq) και ανιοντόλυσης από το  $\text{X}^-$  του  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  (Καν). Τι μπορούμε να πούμε για τον συμφοή μηχανισμό αυτών των αντιδράσεων;

$\text{X}^-$	Καq	Καν
$\text{NCS}^-$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$
$\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$	$0,37 \cdot 10^{-4}$	$11,81 \cdot 10^{-4}$
$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cl}^-$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$0,69 \cdot 10^{-4}$
$\text{Br}^-$	$12,5 \cdot 10^{-4}$	—
$\text{I}^-$	$12,5 \cdot 10^{-4}$	—
$\text{H}_2\text{O}$	$13,7 \cdot 10^{-4}$	—

129. Οι αντιδράσεις:



έχουν παρακολουθηθεί και έχουν βρεθεί οι ακόλουθες πληροφορίες στους 70°C

Διαλύτης K(sec<sup>-1</sup>)

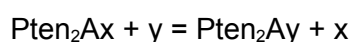
Διμεθυλοακεταμίδιο  $9,5 \cdot 10^{-5}$

Διμεθυλοφορμαμίδιο  $12,4 \cdot 10^{-5}$

Διμεθυλοσουλφοξείδιο  $6,2 \cdot 10^{-5}$

Τι αποδεικνύουν οι παραπάνω πληροφορίες γύρω από τον συμφογή μηχανισμό αυτών των αντιδράσεων;

130. Η αντίδραση:



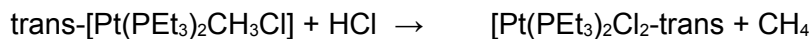
ακολουθεί το νόμο της ταχύτητας:

$$v = (K_1 + K_2[\text{y}])[\text{Pten}_2\text{Ax}]$$

Σε ποιες στοιχειώδεις πορείες αντιστοιχούν οι σταθερές  $K_1$  και  $K_2$  και πως προσδιορίζονται πειραματικά;

131. Τα σύμπλοκα  $\text{trans} - [\text{Rhen}_2\text{LX}^{2+}]$  αντιδρούν με διάφορα  $\text{Y}^-$  προς  $[\text{Rhen}_2\text{LY}^{2+}]$  με νόμο ταχύτητας  $v = \{k_1 + k_2[\text{Y}^-]\} [\text{Rhen}_2\text{LX}^{2+}]$ . Ποια συμπεράσματα εξαγάγετε σχετικώς με το μηχανισμό της αντιδράσεως αυτής.

132. Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης:



$$v = \{K_2[\text{H}^+] + K_3[\text{H}^+][\text{Cl}^-]\}[\text{Pt(PEt}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Cl}]$$

Προτείνετε κατάλληλο μηχανισμό που να συμφωνεί με το νόμο της ταχύτητας.

133. Το Cl<sup>-</sup> αντιδρά με trans-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] παρουσία οξέος και δίνει trans-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl] και βενζόλιο. Με LiCl απουσία οξέος ΔΕΝ γίνεται η αντίδραση. Η έκφραση για το νόμο ταχύτητας είναι  $U = K[\text{H}^+][\text{PtL}_2\text{Ph}_2]$ . Προτείνετε μηχανισμό που να συμφωνεί με τα πιο πάνω δεδομένα.

134. Βρείτε την έκφραση για την ταχύτητα (νόμος ταχύτητας) της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:

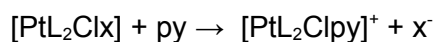


όταν το B βρίσκεται σε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση ώστε, πρακτικά, να μην μεταβάλλεται κατά την αντίδραση και η αρχική συγκέντρωση του A<sup>+</sup> είναι [A<sup>+</sup>]<sub>0</sub>.

135. Μηχανιστική σημασία της εντροπίας (ΔS<sup>#</sup>) και του όγκου (ΔV<sup>#</sup>) ενεργοποίησης των αντιδράσεων αντικατάστασης.

136. Πειραματική επιβεβαίωση των μηχανισμών a και d των αντιδράσεων αντικαταστάσεως.

137. Οι ακόλουθοι παράμετροι ενεργοποίησης μετρήθηκαν για την αντίδραση:



Τι μηχανιστικές πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν από τα μεγέθη αυτά;

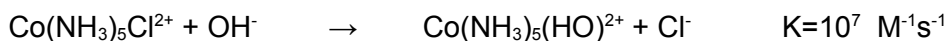
ΣΥΜΠΛΟΚΟ	$k_2$ $\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$	$\Delta H_2^*$ $\text{KJ/mol}$	$\Delta S_2^*$ $\text{J/Kmol}$	$\Delta V_2^*$ $\text{cm}^3/\text{mol}$
trans-[pt(py) <sub>2</sub> Cl(NO <sub>2</sub> )]	$7,35 \cdot 10^{-3}$	49,3	-94	-8,8
cis-[pt(py) <sub>2</sub> Cl(NO <sub>2</sub> )]	$0,150 \cdot 10^{-3}$	55,2	-110	-19,8
trans-[pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	$0,53 \cdot 10^{-3}$	53,9	-100	-13,6

138. Γιατί οι αντιδράσεις βασικής υδρόλυσης είναι πολύ ταχύτερες από τις αντίστοιχες αντιδράσεις απλής πυρηνοφιλικής αντικατάστασης; Από ποιόν παράγοντα εξαρτάται η σταθερά ταχύτητας των αντιδράσεων βασικής υδρόλυσης;

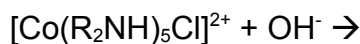
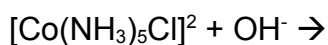
139.  $\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Co(NH}_3)_5(\text{OH})^{2+}$  ακολουθεί το νόμο ταχύτητας :  
 $U = K_{\text{obs}}[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{OH}^-]$

Δώσατε το μηχανισμό της αντίδρασης και την αναλυτική έκφραση της K<sub>obs</sub>.

140. Σχολιάστε τις διάφορες τιμές των σταθερών ταχύτητας των αντιδράσεων:



141. Να δώσετε τα προϊόντα και να συγκρίνετε την  $k_{\text{obs}}$  των αντιδράσεων ( $R=$  αλκύλιο) , αιτιολογώντας την απάντησή σας με βάση τον αντίστοιχο μηχανισμό.



142. Που στηρίζεται και πως πραγματοποιείται η παρασκευή του αντικαρκινικού συμπλόκου *cis* –δίχλωρο –διαμινο-λευκόχρυσου(II).

143. Γενικό σχήμα μηχανισμού αντιδράσεων αντικατάστασης σε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα και εξήγηση της στερεοειδικότητάς τους. Νόμος ταχύτητας και ερμηνεία του.

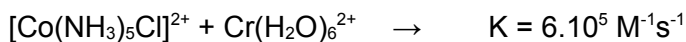
144. Από ποιους παράγοντες καθορίζεται η τιμή της σταθεράς ταχύτητας μιας οξειδιοαναγωγικής αντίδρασης εξωτερικής σφαίρας;

145. Ποιες είναι οι στοιχειώδεις βαθμίδες μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης εσωτερικής σφαίρας ; Σε ποιες περιπτώσεις είναι η πρώτη και σε ποιες είναι η τελευταία που καθορίζουν την ταχύτητα;

146. Ποιες θερμοδυναμικές παράμετροι επηρεάζουν την κινητική των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής εξωτερικής σφαίρας και πως.

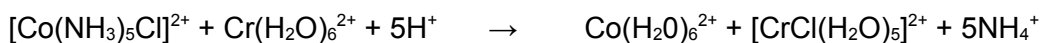
147. Βασικές προϋποθέσεις για την ενεργοποίηση του μηχανισμού εσωτερικής σφαίρας στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

148. Συμπληρώστε τις πιο κάτω αντιδράσεις και εξηγήστε τη μεγάλη διαφορά στις σταθερές ταχύτητας των παρακάτω αντιδράσεων:

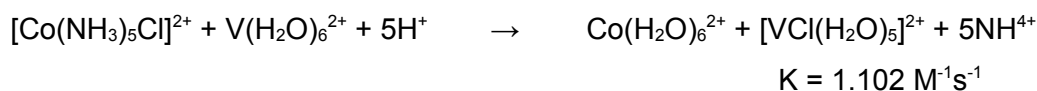


149. Το άνυδρο τριχλωριδίου του χρωμίου είναι δυσδιάλυτο στο  $\text{H}_2\text{O}$ , διαλύεται όμως εύκολα παρουσία πολύ μικρής ποσότητας (καταλυτικής)  $\text{Cr}(\text{II})$ . Εξηγήστε.  
 $\text{AACr}=24$

150. Δικαιολογήστε τα προϊόντα και τη μεγάλη διαφορά στις σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων:

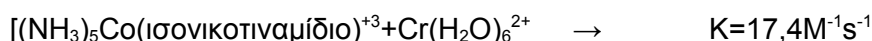


$$K = 6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



151. Γιατί οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής εσωτερικής σφαίρας με αναγωγικό  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$  είναι κατά κανόνα ταχύτερες από τις αντίστοιχες με αναγωγικό  $\text{V}(\text{OH})_6^{2+}$ .

152. Συγκρίνετε και σχολιάστε, δίνοντας κατάλληλες επεξηγήσεις, τις ταχύτητες των ζευγών των αντιδράσεων:



153. Η αναγωγή του  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  από  $\text{Cr}^{2+}$  γίνεται με μηχανισμό:



Βρείτε το νόμο της ταχύτητας της αντίδρασης αυτής και δικαιολογήστε γιατί η ταχύτητα καθορίζεται από το στάδιο της διάστασης του διάδοχου συμπλόκου.

154. Να δώσετε τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης των συμπλόκων  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$  και  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  με  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , και να αιτιολογήσετε το σχηματισμό τους με βάση τον αντίστοιχο μηχανισμό. Α.Α Co=27, Ir= 77

155. Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας των αντιδράσεων εξωτερικής σφαίρας από τα παρακάτω δεδομένα. (RT/F=0,059)

Αντίδραση	$K_1 (\text{M}^1\text{s}^{-1})$	$K_2 (\text{M}^1\text{s}^{-1})$	$\Delta E^\circ (\text{v})$
$\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$2 \cdot 10^{-5}$	4,0	1,18
$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{Ce}(\text{IV})$	$3 \cdot 10^7$	4,4	0,36

156. Εφαρμογές της θεωρίας Marcus.

157. Δώστε τον μηχανισμό και τον νόμο ταχύτητας της αντίδρασης:  
$$\text{Cr(VI)} + 3\text{Red} \longrightarrow \text{Cr(III)} + 3\text{OX}$$
  
Red, =ανηγμένη μορφή ενός υποστρώματος,  
OX=οξειδωμένη μορφή ενός υποστρώματος
158. Νόμος ταχύτητας της αντιδράσεως και πως εξάγεται.  
$$\text{Cr(VI)} + 3\text{Fe(II)} = \text{Cr(III)} + 3\text{Fe(III)}$$
159. Να καθοριστούν τα συστατικά και η σχετική αναλογία τους στο ορείχαλκο , μπρούτζο και χάλυβα . Περιγράψτε τις ομοιότητες και τις διαφορές τους.
160. Φυσικές οξειδωτικές καταστάσεις του σιδήρου . Ανάλυση μετάλλου , κράματα υποκαταστάσεως με άνθρακα σε κανονικές συνθήκες.
161. Να περιγράψετε το ρόλο του κυτοχρώματος c , με ιδιαίτερη έμφαση στα χαρακτηριστικά του που εξασφαλίζουν αποτελεσματική βιολογική δραστικότητα . A.A Fe 26 .
162. Ορισμός και είδη κραμάτων . Χαρακτηρίστε και περιγράψτε τον χάλυβα, τον χυτοσίδηρο και τον μπρούτζο.
163. Σε πείραμα προσδιορισμού της σταθεράς ιοντισμού  $pK_4$  για τα συστήματα  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  , ενεργό κέντρο καρβονικής ανυδράσης , εξήφθησαν οι τιμές 10 , 14 και 7. Ποια τιμή αντιστοιχεί στο κάθε σύστημα και γιατί ; Ποια είναι η  $\mu_{\text{eff}}$  του ενζύμου σε θερμοκρασία δωματίου ; A.A Zn= 30