

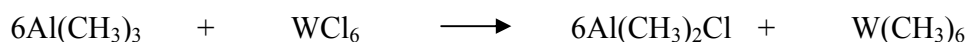
Inorganic Chemistry
Homework Answers 4
17-1-2012

1. Η αντίδραση μεταξύ έξι ισοδυνάμων $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ και WCl_6 σε εξάνιο δίνει έξι ισοδύναμα $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ και μια κόκκινη ένωση W.

- α) Ποια είναι η ένωση του W?,
β) Το $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ είναι διαλυτό στο εξάνιο, αλλά δεν είναι μονομερές. Ποια είναι η δομή του?
γ) Προσθήκη τριμεθυλαμίνης στο μίγμα οδηγεί σε ίζημα που περιέχει αργίλιο, ενώ το W παραμένει στο διάλυμα. Ποιο είναι το ίζημα και ποια είναι η δομή του?

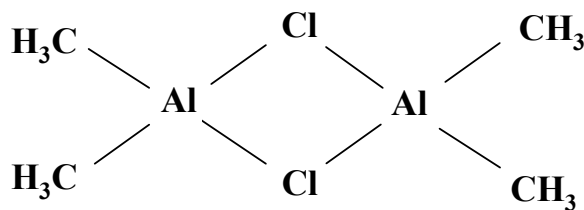
Απάντηση

α) Η αντίδραση μεταξύ έξι ισοδυνάμων $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ και WCl_6 σε εξάνιο δίνει έξι ισοδύναμα $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ και μια κόκκινη ένωση W. Σύμφωνα με την αντίδραση αυτή, θα υφίσταται



Άρα, η κόκκινη ένωση είναι η $\text{W}(\text{CH}_3)_6$.

β) Σύμφωνα με τα δεδομένα, το $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ είναι διαλυτό στο εξάνιο, αλλά δεν είναι μονομερές. Δεδομένου ότι το εξάνιο είναι μη πολικός διαλύτης και η ένωση του Al(III) είναι διαλυτή, η μορφή του Al(III) αποδίδεται από τη δομή.

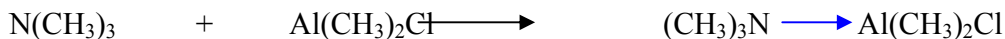


Στη δομή αυτή τα ιόντα χλωρίου δρουν ως γέφυρες οδηγώντας έτσι σε μια διμερή διπυρηνική δομή με μηδενική διπολική ροπή.

γ) Προσθήκη τριμεθυλαμίνης στο μίγμα οδηγεί σε ίζημα που περιέχει αργίλιο, ενώ το W παραμένει στο διάλυμα. Συνεπώς, θα πρέπει να εξετασθεί ο ρόλος της τριμεθυλαμίνης στο μίγμα αντίδρασης.

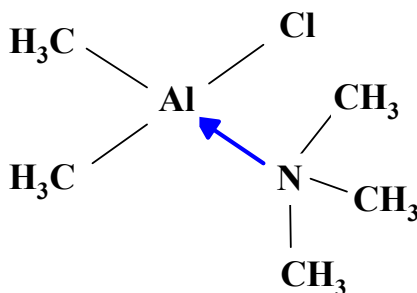
Η τριμεθυλαμίνη φέρει το μοριακό τύπο $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, η ένωση αυτή είναι τετραεδρική (γεωμετρία ηλεκτρονικών ζευγών) με υβριδισμό sp^3 .

Στην ένωση αυτή το άζωτο φέρει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων που καθιστά την ένωση βάση κατά Lewis. Δεδομένης της βασικότητας αυτής κατά Lewis, η τριμεθυλαμίνη αντιδρά με οξύ κατά Lewis που βρίσκεται μέσα στο μίγμα αντίδρασης. Το οξύ κατά Lewis είναι η ένωση $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Η ένωση αυτή περιέχει $\text{Al}(\text{III})$ και σύμφωνα με τα κρατούντα της θεωρίας Lewis υπάρχει ένδεια ηλεκτρονίων στο $\text{Al}(\text{III})$ (δε συμπληρώνεται η οκτάδα Lewis). Συνεπώς, το $\text{Al}(\text{III})$ δρα ως οξύ κατά Lewis. Συμπερασματικά, η τριμεθυλαμίνη και το $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ συμμετέχουν σε αντίδραση οξέος-βάσεως κατά Lewis. Η αντίδραση αυτή φαίνεται παρακάτω:



Το προϊόν της αντίδρασης είναι η ένωση προσθήκης $(\text{CH}_3)_3\text{N} \longrightarrow \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, η οποία είναι ίζημα.

Στην ένωση αυτή, τόσο το άζωτο όσο και το αργίλιο διαθέτουν οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα, σε συμφωνία με τη θεωρία οκτάδας του Lewis.



Ο δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ του αζώτου και του αργιλίου χαρακτηρίζεται ως ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης

2. Το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ διαθέτει 1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, ενώ το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ έχει 5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

α) Ποια είναι η μαγνητική συμπεριφορά των δύο συμπλόκων ιόντων?

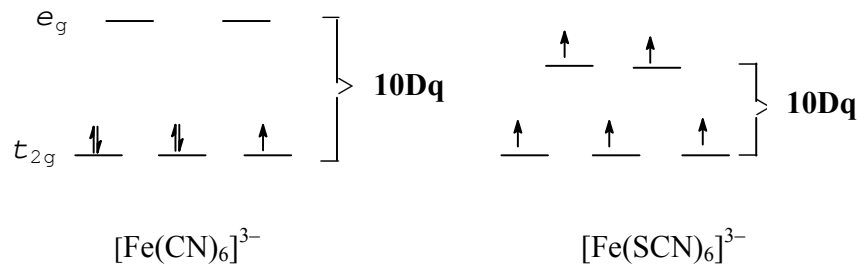
β) Ο υποκαταστάτης SCN^- είναι ισχυρότερου ή ασθενέστερου πεδίου σε σχέση με τον CN^- ?

Εξηγήστε.

Απάντηση

α) Τα δύο σύμπλοκα ιόντα $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ και $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ περιέχουν Fe(III) .

Σύμφωνα με τη Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου (CFT), θα έχουμε τα ακόλουθα διαγράμματα τροχιακών



Στο σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ο υποκαταστάτης (ligand) είναι το CN^- . Το CN^- είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου σύμφωνα με τη θέση του στη φασματοχημική σειρά. Ως εκ τούτου, η διάσπαση των τροχιακών του Fe(III) είναι μεγάλη και το σύμπλοκο είναι σύμπλοκο χαμηλού spin ($10Dq > P$).

Στο σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, ο υποκαταστάτης (ligand) είναι το SCN^- . Το SCN^- είναι υποκαταστάτης ασθενέστερου πεδίου σε σχέση με τη θέση του ως προς το CN^- στη φασματοχημική σειρά. Ως εκ τούτου, η διάσπαση των τροχιακών του Fe(III) είναι μικρή και το σύμπλοκο είναι σύμπλοκο υψηλού spin ($10Dq < P$) σε σχέση με το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Έτσι, δικαιολογείται το γεγονός ότι το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ διαθέτει 1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, ενώ το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ έχει 5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

Άρα, το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ εμφανίζει ισχυρότερο παραμαγνητισμό από το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Και τα δύο σύμπλοκα είναι παραμαγνητικά.

β) Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, ο υποκαταστάτης SCN^- είναι ισχυρότερου ή ασθενέστερου πεδίου σε σχέση με τον CN^- .

3. Δίνονται τρία σύμπλοκα ιόντα και το 10Dq σε kJmol⁻¹ για καθένα από αυτά. Υπολογίστε το μήκος κύματος λ σε nm και προβλέψτε το χρώμα των διαλυμάτων τους.

Σύμπλοκο ιόν	10Dq (kJ mol ⁻¹)	λ (nm)	Χρώμα διαλύματος
[RhBr ₆] ³⁻	227		
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	323		
[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	408		

Απάντηση

Για την επίλυση του προβλήματος αυτού χρησιμοποιείται η κατανομή των χρωμάτων (και άρα των αντίστοιχων περιοχών) στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Ο υπολογισμός του λ καθενός συμπλόκου ιόντος γίνεται με τη βοήθεια της σχέσης

$$10Dq = h\nu = hc/\lambda \text{ ή ανά mol ηλεκτρονίων } 10Dq = hc N_A / \lambda \Rightarrow \lambda = hc N_A / 10Dq$$

$$\text{Υπολογίζουμε το } hc N_A = (6.62 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ = 1.1962 \times 10^{-1} \text{ J m mol}^{-1} = 1.1962 \times 10^8 \text{ J mol}^{-1} \text{ nm}$$

$$\text{Για το πρώτο σύμπλοκο } [\text{RhBr}_6]^{3-}: \lambda = \frac{1.1962 \times 10^{-1} \text{ J mol}^{-1} \text{ nm}}{227 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 527 \text{ nm}$$

Με τη βοήθεια των ορίων των χρωματικών περιοχών του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εντοπίζουμε την περιοχή στην οποία απορροφά το σύμπλοκο (πράσινη) και στη συνέχεια βρίσκουμε το συμπληρωματικό του χρώμα (κόκκινο) που θα είναι και το χρώμα του διαλύματος.

Τα άλλα δύο σύμπλοκα ([Rh(H₂O)₆]³⁺, λ = 370 nm και [Rh(NH₃)₆]³⁺, λ = 293 nm) δεν απορροφούν στην ορατή περιοχή και άρα θα είναι άχρωμα.

Έτσι, η συμπλήρωση του πίνακα έχει ως εξής:

Σύμπλοκο ιόν	10Dq (kJ mol ⁻¹)	λ (nm)	Χρώμα διαλύματος
[RhBr ₆] ³⁻	227	527 πράσινο	κόκκινο
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	323	370 περιοχή UV	άχρωμο
[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	408	293 περιοχή UV	άχρωμο