NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

EKSAMEN I KJ 2031 UORGANISK KJEMI VK

Fredag 21. mai 2012

Tid: 09.00 – 13.00

Faglig kontakt under eksamen:

Karina Mathisen, Realfagbygget, tlf. 73 59 62 18

Institutt for kjemi, NTNU, Gløshaugen

Hjelpemidler: Enkelt periodesystem er vedlagt. Bestemt enkel kalkulator tillatt. Eksamenssettet består av 3 oppgaver på 6 sider, inkludert vedlegg. Alle oppgaver skal besvares. Ta med forklaringer underveis så du kan få poeng. Oppgavenes vekting er angitt i parentes.

Oppgave 1 (28 poeng)

a) Tegn opp hydrogenmolekylet, H_2, og identifiser alle symmetrioperasjoner og punktgruppe for molekylet. Tegn deretter opp molekylorbital (MO) diagrammet til forbindelsen, fyll inn elektroner og tegn opp formene på MO'ene og gi de navn. Skal MO-nivåene ha subskrift gerade/ungerade? Forklar svaret. Utled bindingsorden og forklar om bindingen er σ- eller π-type. (4 poeng)

b) Hydrogen sulfid, H_2S, er en fargeløs gass som kjennetegnes ved sin kraftige lukt som minner om råtne egg.

   i) Tegn opp molekylet H_2S og angi elektron- og molekylstruktur og vis at punktgruppen er C_{2v}. Lag illustrasjoner som viser symmetrioperasjonene til molekylet. (4 poeng)

   ii) Hvilke atomorbitaler på svovel deltar i binding? Begrunn svaret. (2 poeng)

   iii) Bruk karaktertabellen for C_{2v} under til å forklare hvilke symmetrityper de aktuelle atomorbitalene på sentralatomet svovel tilhører. Anta molekylet ligger i yz-planet. (4 poeng)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma v(xz)$	$\sigma' v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

iv) Forklar hvilken symmetritype de to gruppeorbitalene til H_2 fra oppgave 1a) tilhører. Hva skjer nå med den opprinnelige hovedaksen for gruppeorbitalene? (Gi forklaring) (2 poeng)

c) Skriv opp de generelle likningene for SALC orbitalene til H_2S molekylet og skisser alle kombinasjonene du vil lage. Forklar framgangsmåten. (2 poeng)

d) Diskuter SALCene laget under c) utifra energimessige forhold og tegn opp molekylorbitaldiagrammet til H_2S. Fyll inn elektronene og gi navn til molekylorbitalene. (6 poeng)

e) Bindingsvinkelen H-S-H i H_2S er 92.1°.

i) Hvordan vurderer du energien av de bindende SALC for H_2S sammenlignet med H_2O? (4 poeng)

ii) Hvordan vil du forklare den lave bindingsvinkelen i H_2S? (2 poeng)

Oppgave 2 (28 poeng)

a) Følgende utsagn er gitt om symmetrioperasjoner for molekyler; avgjør om de er fleip eller fakta <u>med forklaring</u> (3 poeng per oppgave);

i) Et molekyl med C_3 hovedrotasjonsakse og operasjonen σ_h, har <u>alltid</u> $3\sigma_v$ i tillegg.

ii) Dersom et molekyl har C_3 hovedrotasjonsakse har det <u>aldri</u> også operasjonen *i*.

b) Tegn opp følgende molekyl og <u>forklar</u> hva molekyl og elektronstruktur er i hvert tilfelle. Identifiser også symmetrioperasjoner og punktgruppe. (3 poeng per oppgave);

i) NHF_2

ii) PCl_3

iii) PCl_4F

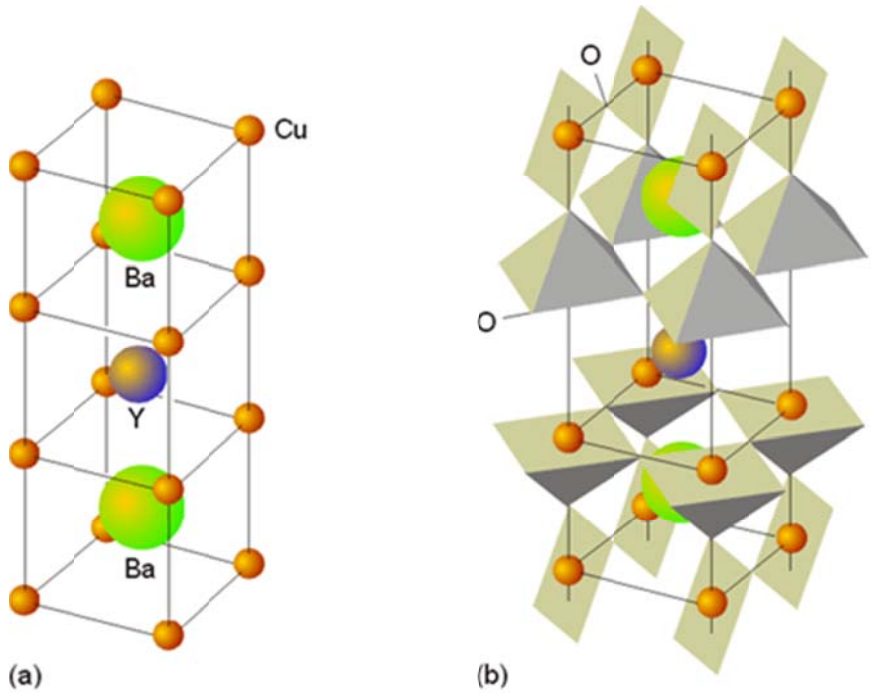
iv) $[AuCl_4]^-$

c) Enhetscella for superlederen yttriumbariumkobberoksid (YBCO) er vist under. Denne superlederen har en perovskitt-liknende struktur.

i) Superlederen kan angis med formel $Y_xBa_yCu_zO_7$. Bruk figuren under til å finne x, y og z. Forklar hvordan du kom fram til svaret. (2 poeng)

ii) Kobber innehar to forskjellige omgivelser i strukturen med forskjellige koordinasjonstall til oksygen. Hva er koordinasjonstallet og strukturen av disse to, og hva blir punktgruppene til disse to kobber-setene? (2 poeng)

iii) Oksidasjonstallet til kobber i denne strukturen er omdiskutert. Du har i løpet av kurset lært om forskjellige spektroskopiske teknikker. Hvilke av teknikkene vil være egnet til å identifisere oksidasjonstilstanden til kobber? Svaret skal begrunnes og teknikken(e) beskrives kort. (6 poeng)



Oppgave 3 (28 poeng)

a) I krystallfeltteorien (CFT) har vi tidligere blitt fortalt at den energetiske splittingen Δo for oktaedrisk transisjonsmetallkompleks varierer på følgende vis;

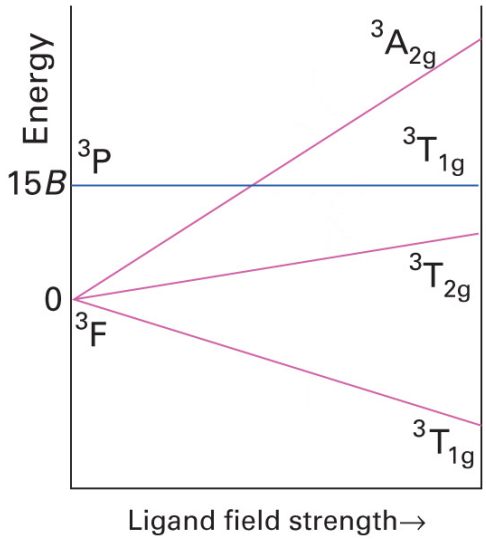
i) Den øker med økende oksidasjonstilstand på metallet

ii) Splittingen er stor for CO fordi den ligger til høyre i spektrokjemiske serien

Ta utgangspunkt i det du nå har lært om ligandfeltteori (MO-teori) for å gi bedre forklaringer av observert variasjon i de to tilfellene. Diskuter både σ og π interaksjon. (8 poeng)

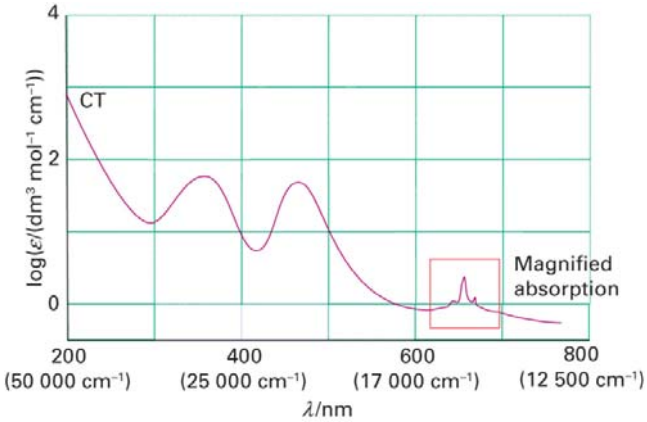
b) Orgeldiagrammet til en vanadiumløsning er vist under. Vi antar oktaedrisk kompleks.

i) Hva er oksidasjonstilstanden til vanadium i løsningen? Svaret skal begrunnes og diagrammet forklares. (4 poeng)



ii) Hvordan forklarer du at kompleksgrunntermen er trippelt degenerert? (2 poeng)

iii) UV-vis spekteret for vanadiumløsningen er vist under. Forklar hvilke tre typer topper vi kan kjenne igjen, og angi korrekte overganger med termsymbol for toppene mellom 300 og 600 nm i spekteret. Gi spesifikke eksempel på hvilke d-orbitaler som er fylt for de to gitte overgangene med forklaring. (6 poeng)



iv) Bruk karaktertabellen i vedlegg til å skissere et MO diagram for vanadiumkomplekset når vi antar kun sigma-interaksjon med vannmolekylene. Fyll inn elektroner og sett navn på SALC-nivåene. Forklar framgangsmåten og angi hvilke nivå som er henholdsvis ligand og metall i karakter. Identifiser bindende og ikke-bindende SALC. (4 poeng)

c) Det monomere jernkarbonylkomplekset $Fe(CO)_5$ viser to topper i området for CO strekkfrekvens i et IR spekter. Hvordan vil du forklare dette? Vil strekkfrekvensene i komplekset være lavere eller høyere enn for fritt CO (ν_{CO})? Begrunn svaret. (4 poeng)

Kandidatene må selv oppsøke sensuroppslagene. Verken eksamenskontoret eller instituttkontoret har kapasitet til å svare på telefonhenvendelser angående eksamenssensur.

Senest sensur; fredag 11.juni 2012

Lykke til og ha en fortreffelig sommer!

Vedlegg:

Karaktertabeller.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	z^2, x^2-y^2
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	xy, yz, zx
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x,y,z
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Periodisk system

The Periodic Table of the Elements

1 **H** Hydrogen 1.00794																	2 **He** Helium 4.003
3 **Li** Lithium 6.941	4 **Be** Beryllium 9.012182											5 **B** Boron 10.811	6 **C** Carbon 12.0107	7 **N** Nitrogen 14.00674	8 **O** Oxygen 15.9994	9 **F** Fluorine 18.9984032	10 **Ne** Neon 20.1797
11 **Na** Sodium 22.989770	12 **Mg** Magnesium 24.3050											13 **Al** Aluminum 26.981538	14 **Si** Silicon 28.0855	15 **P** Phosphorus 30.973761	16 **S** Sulfur 32.066	17 **Cl** Chlorine 35.4527	18 **Ar** Argon 39.948
19 **K** Potassium 39.0983	20 **Ca** Calcium 40.078	21 **Sc** Scandium 44.955910	22 **Ti** Titanium 47.867	23 **V** Vanadium 50.9415	24 **Cr** Chromium 51.9961	25 **Mn** Manganese 54.938049	26 **Fe** Iron 55.845	27 **Co** Cobalt 58.933200	28 **Ni** Nickel 58.6934	29 **Cu** Copper 63.546	30 **Zn** Zinc 65.39	31 **Ga** Gallium 69.723	32 **Ge** Germanium 72.61	33 **As** Arsenic 74.92160	34 **Se** Selenium 78.96	35 **Br** Bromine 79.904	36 **Kr** Krypton 83.80
37 **Rb** Rubidium 85.4678	38 **Sr** Strontium 87.62	39 **Y** Yttrium 88.90585	40 **Zr** Zirconium 91.224	41 **Nb** Niobium 92.90638	42 **Mo** Molybdenum 95.94	43 **Tc** Technetium (98)	44 **Ru** Ruthenium 101.07	45 **Rh** Rhodium 102.90550	46 **Pd** Palladium 106.42	47 **Ag** Silver 107.8682	48 **Cd** Cadmium 112.411	49 **In** Indium 114.818	50 **Sn** Tin 118.710	51 **Sb** Antimony 121.760	52 **Te** Tellurium 127.60	53 **I** Iodine 126.90447	54 **Xe** Xenon 131.29
55 **Cs** Cesium 132.90545	56 **Ba** Barium 137.327	57 **La** Lanthanum 138.9055	72 **Hf** Hafnium 178.49	73 **Ta** Tantalum 180.9479	74 **W** Tungsten 183.84	75 **Re** Rhenium 186.207	76 **Os** Osmium 190.23	77 **Ir** Iridium 192.217	78 **Pt** Platinum 195.078	79 **Au** Gold 196.96655	80 **Hg** Mercury 200.59	81 **Tl** Thallium 204.3833	82 **Pb** Lead 207.2	83 **Bi** Bismuth 208.98038	84 **Po** Polonium (209)	85 **At** Astatine (210)	86 **Rn** Radon (222)
87 **Fr** Francium (223)	88 **Ra** Radium (226)	89 **Ac** Actinium (227)	104 **Rf** Rutherfordium (261)	105 **Db** Dubnium (262)	106 **Sg** Seaborgium (263)	107 **Bh** Bohrium (262)	108 **Hs** Hassium (265)	109 **Mt** Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

58 **Ce** Cerium 140.116	59 **Pr** Praseodymium 140.90765	60 **Nd** Neodymium 144.24	61 **Pm** Promethium (145)	62 **Sm** Samarium 150.36	63 **Eu** Europium 151.964	64 **Gd** Gadolinium 157.25	65 **Tb** Terbium 158.92534	66 **Dy** Dysprosium 162.50	67 **Ho** Holmium 164.93032	68 **Er** Erbium 167.26	69 **Tm** Thulium 168.93421	70 **Yb** Ytterbium 173.04	71 **Lu** Lutetium 174.967
90 **Th** Thorium 232.0381	91 **Pa** Protactinium 231.03588	92 **U** Uranium 238.0289	93 **Np** Neptunium (237)	94 **Pu** Plutonium (244)	95 **Am** Americium (243)	96 **Cm** Curium (247)	97 **Bk** Berkelium (247)	98 **Cf** Californium (251)	99 **Es** Einsteinium (252)	100 **Fm** Fermium (257)	101 **Md** Mendelevium (258)	102 **No** Nobelium (259)	103 **Lr** Lawrencium (262)