NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

EKSAMEN I KJ 2031 UORGANISK KJEMI VK

Torsdag 16. mai 2013

Tid: 09.00 – 13.00

Faglig kontakt under eksamen:

Karsten Kirste tlf. 93825195

Institutt for kjemi, NTNU, Gløshaugen

Hjelpemidler: Enkelt periodesystem er vedlagt. Bestemt enkel kalkulator tillatt. Eksamenssettet består av 3 oppgaver på 7 sider, inkludert vedlegg. Alle oppgaver skal besvares. Ta med forklaringer underveis så du kan få poeng. Oppgavenes vekting er angitt i parentes da de tre oppgavene ikke nødvendigvis gir lik utteling.

Oppgave 1 (34 poeng)

a) Definer/forklar følgende begreper;

   i. Inversjonssenter (2 poeng)

   ii. SALC (2 poeng)

   iii. S_4 operasjonen i metan (2 poeng)

   iv. Mikrotilstand (2 poeng)

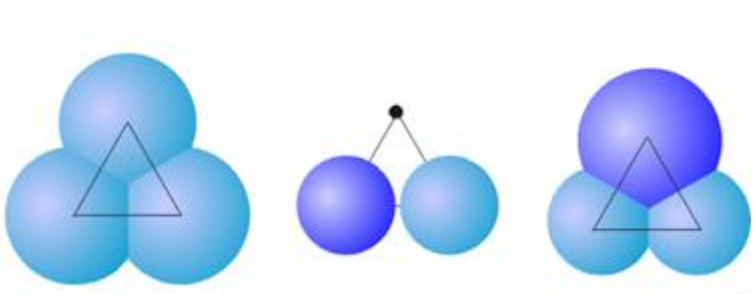
b) BH_3 molekylet er en ustabil forbindelse grunnet elektronunderskudd. Vi kan derimot bruke dette molekylet som en modell på et plant XH_3 molekyl.

   i) Tegn opp molekylet BH_3 og angi elektron- og molekylstruktur og vis at punktgruppen er D_{3h}. Lag illustrasjoner som viser symmetrioperasjonene til molekylet. (4 poeng)

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

   iii) Bruk rett karaktertabell (i appendiks) til å forklare og illusterere hvilke symmetrityper de aktuelle atomorbitalene på sentralatomet bor tilhører. (4 poeng)

   iv) Forklar hvilken symmetritype de tre gruppeorbitalene til H_3 under tilhører. Hvilket plan ligger disse i? (Gi forklaring) (2 poeng)



c) Skriv opp de generelle likningene for SALC orbitalene til BH_3 molekylet og skisser alle SALC kombinasjonene du vil lage. Forklar framgangsmåten. (4 poeng)

d) Diskuter SALCene laget under c) utifra energimessige forhold og tegn opp molekylorbitaldiagrammet til BH_3. Fyll inn elektronene og gi navn til molekylorbitalene. (4 poeng)

e) Det finnes ikke ingen eksperimentelle bevis for molekylet BH_3^-, men det kan antas å oppstå som kortlevd mellomprodukt i uorganiske reaksjoner

   i) Angi elektron- og molekylstruktur av dette molekylet og gi en estimering av H-B-H vinkelen? (2 poeng)

   ii) Hvordan vurderer du energien av de bindende og ikke-bindende SALC i BH_3 molekylet sammenlignet med BH_3^-? (4 poeng)

Oppgave 2 (36 poeng)

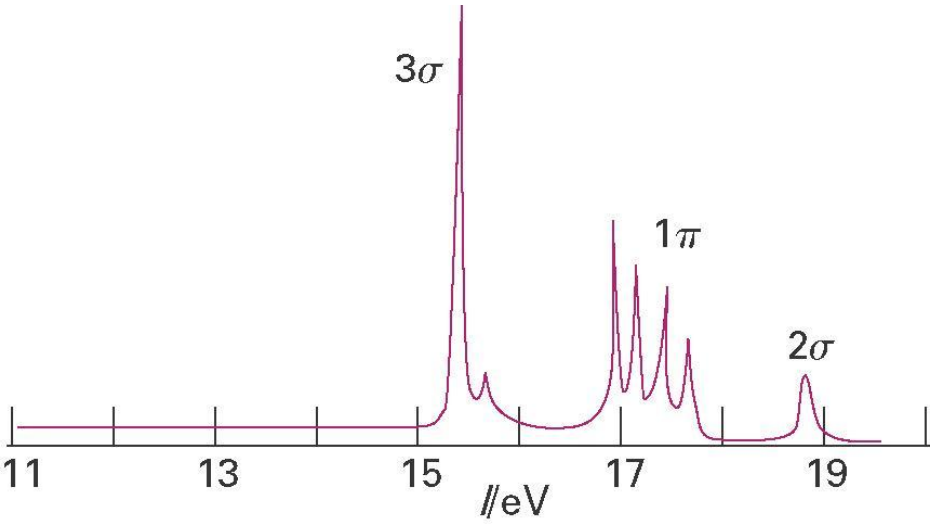
a) Teknikken fotoelektronspektroskopi (PES) kalles ofte mer spesifikt XPS eller UPS (3 poeng per oppgave);

   i) Hva står de to fortkortelsene for og hvilke elektroner «probes» i hvert tilfelle?

   ii) Forklar kort prinsippet bak teknikken.

   iii) Under er vist UPS spekteret til CO. Forklar formen på toppene i spekteret og benytt informasjonen til å skissere MO-diagrammet til CO.

   iv) Forklar hvilke molekylorbitaler på CO som kan delta i binding til transisjonsmetallkation og hvilke typer interaksjoner som kan oppstå.



b) Tegn opp molekylene under og identifiser molekyl og elektronstruktur er i hvert tilfelle. Finn også symmetrioperasjoner og punktgruppe. (3 poeng per oppgave);

   i) $NFCl_2$

   ii) SF_5Cl

   iii) XeF_2

   iv) $[PtCN_4]^{2-}$

c) Vurder om følgende utsagn er fleip eller fakta med forklaring. (3 poeng per oppgave)

   i) Overgangen som gir opphav til fargen i $KMnO_4$ er MLCT.

   ii) Molekyler med horisontalt speilplan (σ_h) vil <u>alltid</u> også ha inversjonssenter (*i*).

   iii) Metallisk gull blir kjemisk reaktivt under 5 nm på grunn av endring i pakking fra fcc til bcc.

   iv) Kombinasjonen Lewis + VSEPR er mer nøyaktig enn MO teori når vi skal forklare molekylers bindingsforhold og egenskaper.

Oppgave 3 (22 poeng)

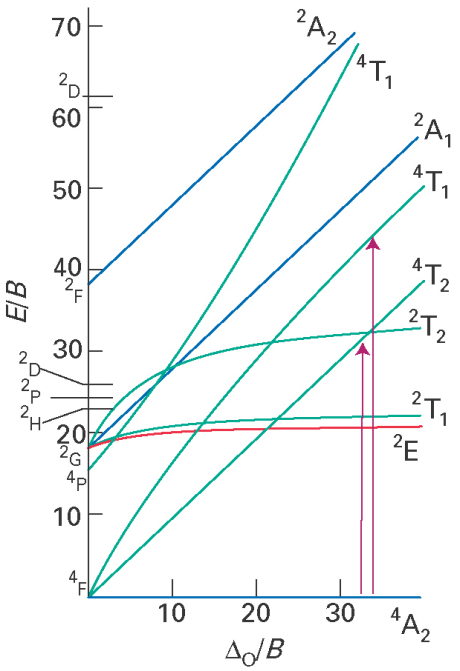
a) Bindingene i transisjonsmetallkompleks kalles ofte for koordinerte kovalente bindinger. Man kan dermed anvende MO-teori til å forklare bindingsforholdet i komplekser. Ta utgangspunkt i det ustabile lilla oktaedriske komplekset $[V(OH_2)_6]^{2+}$.

i) Bruk karaktertabellen i vedlegg til å identifisere symmetritypen til valensorbitalene til metallet og skisser alle bindende SALC som dannes. (4 poeng)

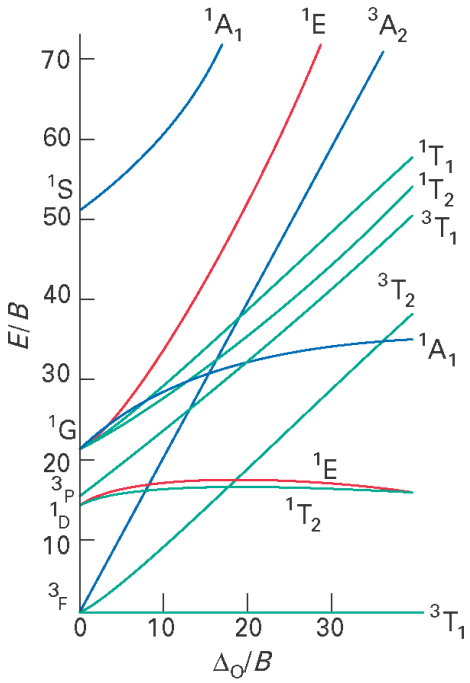
ii) Anta kun sigma interaksjon og skisser opp MO diagrammet til komplekset etter en rask energivurdering. Identifiser størrelsen Δo og fyll inn elektroner. Forklar også hvor elektronene doneres fra for de fyllte nivåene. (4 poeng)

iii) Du anvender teknikken UV-vis på den lilla løsningen. Forklar hvilke tre typer overganger man kan identifisere med denne teknikken og hvorfor du derfor lett kan identifisere når løsningen din er fullt oksidert av luft? (4 poeng)

iv) To Tanabe Sugano diagram (A og B) er vist under. Hvilke av disse skal benyttes for metallkationet i den lilla løsningen? Svaret skal forklares. Med utgangspunkt i det rette diagrammet skal det også skisseres et Orgel diagram for den aktuelle konfigurasjonen. Diagrammet skal forklares kort, og antallet tillatte overganger for $t_{2g}^{n-1}eg^1 \leftarrow t_{2g}^n$ forklares. (6 poeng)



A



B

b) Du får utdelt saltforbindelsen $FeCl_2$ i hydratisert form. Dette betyr at kationene i krystallen er omgitt av vannmolekyler som danner faststoff-kompleks, som så er elektrostatisk bundet til anionene. Man vet derimot ikke om kationene er omgitt av fire eller seks vannligander. Dette løses vanligvis ved dehydrering og nøyaktig veiing, noe som gjør at krystallstrukturen omorganiseres på grunn av vanntapet. Basert på det du har lært i i kurset, har du et forslag til hvordan problemet kan løses uten klassisk dehydrering? (4 poeng)

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

Senest sensur; torsdag 6.juni 2013

Lykke til og ha en fortreffelig sommer!

Vedlegg:

Karaktertabeller.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

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)