NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

EKSAMEN I KJ 2031 UORGANISK KJEMI VK

Onsdag 4. juni 2014

Tid: 09.00 – 13.00

Faglig kontakt under eksamen:

Karina Mathisen 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 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 uttelling.

Oppgave 1 (36 poeng)

a) I dette kurset er molekylorbitalteori (MO-teori) et sentralt begrep. Nytt i kurset er introduksjon av SALC. Hva står denne forkortelsen for og hvorfor benyttes disse for vurdering av bindingsforhold i molekyl med tre atomer eller mer? (4 poeng)

b) Definer/forklar følgende;
   i. Symmetrioperasjon (2 poeng)
   ii. Ustøkiometrisk forbindelse (2 poeng)
   iii. Cu_{55} (2 poeng)

c) OH_2 molekylet burde være kjent for de fleste, ikke bare kjemikere.
   i) Tegn opp molekylet OH_2 og angi elektron- og molekylstruktur og vis at punktgruppen er C_{2v}. Lag illustrasjoner som viser symmetrioperasjonene til molekylet. Anta molekylet ligger i yz-planet. (4 poeng)
   ii) Bruk rett karaktertabell (i appendiks) til å forklare og illustrere hvilke symmetrityper de aktuelle atomorbitalene på sentralatomet oksygen tilhører. Hvordan kan du umiddelbart si at MO-diagrammet ikke vil inneholde et degenerert sett med SALC (4 poeng)
   iii) Forklar hvilken symmetritype gruppeorbitalene til H_2 tilhører. Hvilket plan ligger disse i? (2 poeng)

d) Skriv opp de generelle likningene for SALC orbitalene til OH_2 molekylet og skisser alle SALC kombinasjonene du vil lage. Forklar framgangsmåten. (4 poeng)

e) Diskuter SALCene laget under c) utifra energimessige forhold og tegn opp molekylorbitaldiagrammet til OH_2. Fyll inn elektronene og gi navn til molekylorbitalene. (4 poeng)

f) Den molekylære forbindelsen BH_2 har en litt annen H-X-H bindingsvinkel (X=sentralatom) enn OH_2 men tilhører fortsatt samme punktgruppe.
   i. Gi et estimat av bindingsvinkel for dette molekylet (forklar svaret) og angi hybridisering. (2 poeng)
   ii. Estimer energien av bindende og ikke-bindende SALC sammenlignet med OH_2. (4 poeng)
   iii. Hvilke orbitaler på bor inneholder elektroner og deltar i binding? (2 poeng)

Oppgave 2 (32 poeng)

a) Tegn opp følgende molekyl og identifiser symmetrioperasjoner og punktgruppe (3 poeng per oppgave)

   i. PCl_3F_2

   ii. PCl_3

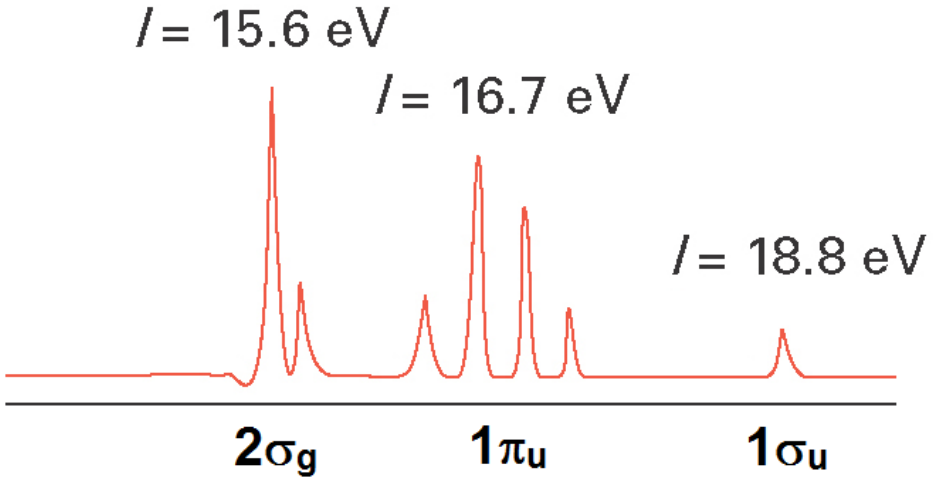
   iii. $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$

   iv. Staggered-C_2H_6

b) Et fotoelektronspekter for en molekylær forbindelse i gassfase er vist under.

   i. Forklar hvordan et slikt spekter tas opp, og forklar hva de oppgitte energiene tilsvarer. Forklar også hvorfor den midterste overgangen består av flere små topper. (4 poeng).

   ii. Er forbindelsen som det er målt på N_2, CO eller O_2? Forklar svaret ditt. (4 poeng)



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

   i. Bindingen i Al_2O_3 er sterkere enn bindingen i N_2.

   ii. Zeolitter kan brukes som fast-stoff syrer.

   iii. Valensbånd-teori forklarer at O-H bindingene i vann er sp^3-hybridiserte og like lange. MO-teori fungerer derimot dårlig til å forklare bindingsforholdet i vann.

   iv. Energien til en elektronisk overgang bestemmes av sannsynligheten for at overgangen inntreffer ved kobling med innkommende fotoner.

Oppgave 3 (28 poeng)

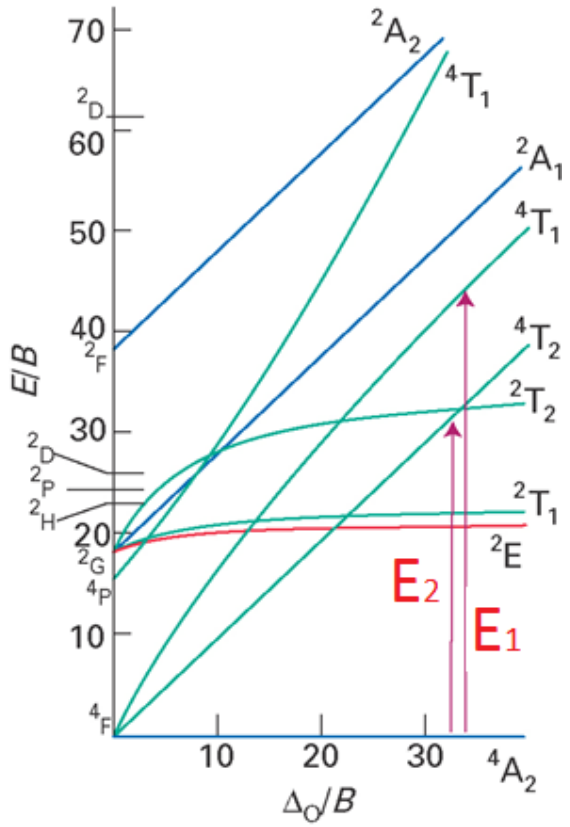
a) Ta utgangspunkt i komplekset $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$.

i. Bruk vedlagte karaktertabell til å identifisere symmetritypen til valensorbitalene til metallet og skisser alle bindende SALC som dannes når vi antar kun sigma-interaksjon. Skisser opp MO diagrammet til komplekset etter en rask energivurdering. (4 poeng)

ii. Størrelsen Δo som vi kjenner fra krystallfetlteori finnes igjen i MO diagrammet. Hvilke faktorer påvirker Δo i MO-teori/ligandfeltteori (4 poeng)

iii. Gjelder fortsatt regelen om høy-spinn vs lav-spinn for MO-teori? (2 poeng)

iv. Tanabe Sugano diagrammet til komplekset er vist under. Med vann som ligand vil den elektroniske overgangen E_1 ligge på ca 420 nm, mens E_2 absorberer ved ca 600 nm. Skisser opp UV-vis spekteret til komplekset og navngi absorbsjonstoppene med rett komplekstermer. Forklar hvorfor grunntermen til komplekset er enkelt degenerert og angi elektronkonfigurasjon før og etter absorbsjon. (4 poeng)



v. Gi eksempel på overgangene E_1 og E_2 med navngitte orbitaler og forklar hvorfor vi i dette komplekset observerer to absorbsjonstopper.(4 poeng)

b) Krom danner også karbonylkomplekset $Cr(CO)_x$.

i. Hvordan vet vi at x =6 i dette tilfellet og at komplekset dermed er oktaedrisk? (2 poeng)

ii. Hva skjer med CO bindingen ved kompleksering? (4 poeng)

c) En student får utdelt tre kolber med løsninger på laben som inneholder kompleksene $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ og $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. Etikettene løsner over natta da limet er for dårlig så studenten vet nå ikke hvilken kolbe som inneholder hvilken løsning. Det viser seg også at studenten er fargeblind. Studenten har derimot tilgjengelig et UV-vis spektrometer. Forklar hvordan man nå kan identifisere innholdet i kolbene. (4 poeng)

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

Senest sensur; onsdag 25.juni 2014

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

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

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)