

NORGES TEKNISK-  
NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET  
INSTITUTT FOR KJEMI

Faglig kontakt under eksamen:  
Institutt for kjemi, Gløshaugen  
Tore H. Johansen, Realfagbygget, 73 59 62 23

**EKSAMEN I EMNE SIK3031/MNK KJ 231 VIDEREGRÅENDE UORGANISK KJEMI**

Fredag 20. desember 2002  
Tid: kl. 09.00 – 14.00

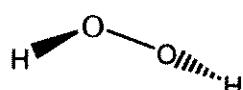
Hjelpebidler: D – Ingen trykte eller håndskrevne hjelpebidler. Bestemt enkel kalkulator tillatt.

Eksamenssettet består av 4 sider og 1 vedlegg. Alle oppgaver skal besvares.

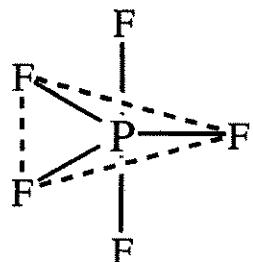
**OPPGAVE 1**

1.     a) Hva er bakgrunnen for at en symmetrigruppe ofte kalles en punktgruppe?  
  
b) Angi punktgruppen til følgende molekyler. Angi også et tilstrekkelig antall symmetrielementer for å støtte din konklusjon.  
  
i)  $\text{H}_2\text{O}$         ii)  $\text{PCl}_3$         iii)  $\text{BF}_3$         iv)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*se figur*)        v)  $\text{SF}_6$
- c)     i) Tre av molekylene i punkt b) ovenfor er polare. Hvilke?  
  
ii) Ett av molekylene i punkt b) ovenfor har muligheten for kiralitet. Hvilket?

Grunn gi dine svar med symmetriargumenter.



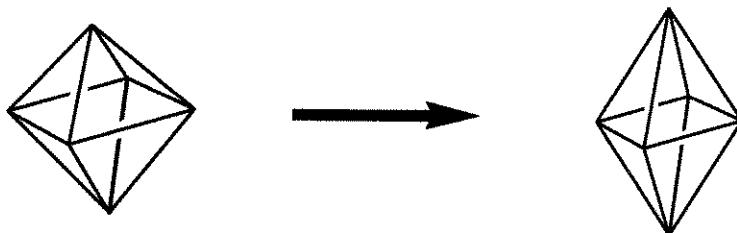
2. a) Bestem punktgruppen til molekylet fosforpentafluorid,  $\text{PF}_5$ . Enkel VSEPR teori gir at strukturen er trigonal bipyramidal:



- b) Ved å benytte relevant karaktertabell (vedlegg 1), hva er maksimum degenerasjon i  $\text{PF}_5$  sine molekyrlortitaler?
- c) Hvilke av fosfors 3p atomorbitaler bidrar til molekyrlortitaler av denne maksimum degenerasjon?

### OPPGAVE 2

1. Når et heksakoordinert kompleks  $\text{ML}_6$  forskyves fra perfekt oktaedrisk til tetragonal struktur, endres også kompleksets ligandfelt, og oppsplittingen av dets energinivåer. Symmetrien endres fra  $O_h$  til  $D_{4h}$ .



- a) Anta at den tetragonale forskyvningen skjer langs  $z$ -aksen. Skissér endringen i energioppssplittingen for d-orbitalene  $t_{2g}$  og  $e_g$  i  $O_h$  symmetri til de man finner i et svakt tetragonalt forskjøvet kompleks med symmetri  $D_{4h}$ . (Husk at  $t_{2g}$  utgjør orbitalene  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ , mens  $e_g$  utgjør orbitalene  $d_{z^2}$  og  $d_{x^2-y^2}$ ).

- b) Ved å benytte karaktertabellen for  $D_{4h}$  i vedlegg 1, angi de ulike symmetri-representasjoner for hvert energinivå i det tetragonale komplekset.
- c) Antyd hva som skjer med energinivåene ved videre forskyvning til et plankvadratisk kompleks med samme symmetri;  $D_{4h}$ .
- d) De tetrakoordinerte  $3d^8$  kompleksene  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  og  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  har ulik geometri. Klorkomplekset er et forskjøvet tetraedrisk kompleks med symmetri  $D_{2d}$ , mens cyanidkomplekset er plankvadratisk med symmetri  $D_{4h}$ .

Gi en kort forklaring på denne forskjellen i geometri, med utgangspunkt i ligandfelt-splitting.

### OPPGAVE 3

1. Komplekset  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  er et  $3d^3$  kompleks med punktsymmetri  $O_h$ , og dets elektroniske spektra er blitt studert.
  - a) Utled termsymbolet for den elektroniske grunntilstanden i det tenkte frie  $\text{Cr}^{3+}$  ionet (dvs. kompleksets termsymbol for grunntilstanden i et uendelig svakt ligandfelt).
  - b) Et Tanabe-Sugano diagram viser at de gyldige termsymboler (energinivåer) for et  $d^3$  kompleks er som følger:



Benytt Hunds regler og omarranger disse åtte termsymbolene i korrekt energetisk rekkefølge i henhold til disse. Angi Hunds to første regler som argumentasjon.

- c) Hva sier den spektroskopiske utvalgsregelen om endring i spinnmultiplisitet ( $\Delta S$ ) under en ligandfelt elektronoverføring?
- d) I et  $O_h$  symmetrisk ligandfelt vil et flerelektronkompleks med en F term grunntilstand splittes i de molekulære termnivåene  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  og  $A_{2g}$ . I et spesifikt  $d^3$  kompleks vil  $A_{2g}$  være det mest stabile nivået, mens  $T_{1g}$  vil være det minst stabile nivået fra denne F termen. Elektronspektrum for  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  viser to toppere ved henholdsvis  $21550 \text{ cm}^{-1}$  og  $28500 \text{ cm}^{-1}$ , og har en slik intensitet at de må være spinn-tillatte overganger.
  - i) Bruk denne informasjonen til å skrive opp elektronovergangene til disse toppene i elektronspektrum for  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ved å bruke de molekulære termsymbolene, inkludert spinnmultiplisitet.
  - ii) Angi hvilken tallverdi ( $\text{cm}^{-1}$ ) som hører til hvilken overgang.

2. Det frie gassfase ionet  $V^{3+}$  ( $d^2$ ) har en  $^3F$  grunntilstand. Termene  $^1D$  og  $^3P$  ligger henholdsvis  $10642\text{ cm}^{-1}$  og  $12920\text{ cm}^{-1}$  over  $^3F$ . Energiene kan uttrykkes i form av de såkalte Racah parametre A, B og C, som følger:

$$E(^3F) = A - 8B; \quad E(^3P) = A + 7B; \quad E(^1D) = A - 3B + 2C$$

Fra disse opplysningene, beregn verdiene for parametrene B og C for  $V^{3+}$  ionet.

#### OPPGAVE 4

- a) Beskriv en Shottky-defekt og en Frenkel-defekt.
  - b) Hva mener vi med ustøkiometriske forbindelser? Gi to eksempler på ustøkiometriske forbindelser.
  - c) Hvorfor kan Ca-dopet  $ZrO_2$  brukes i en fast oksid brenselcelle?
  - d) Definer metall, halvleder og isolator ved hjelp av båndteorien. Hva mener vi med en n-type halvleder?
  - e) Forklar hvorfor  $FeO$  er en halvleder.
  - f) Hvilke egenskaper definerer en superleder?
  - g) Hva er opphavet til magnetisme?
  - h) Beskriv en antiferromagnet. Hvorfor er  $ZnFe_2O_4$  antiferromagnetisk?
  - i) Beskriv  $ReO_3$  stрукturen. Hvordan er den relatert til perovskittstrukturen?
- 

*Sensurfrist: 20. januar 2003.*

*Kandidatene må selv oppsøke sensuroppslagene, eller ringe NTNUs automatiske sensurtelefon: 815 48 014.*

*Verken eksamenskontoret eller instituttkontoret har kapasitet til å svare på telefonhenvendelser angående eksamenssensur.*

---

VEDLEGG 1 Karaktertabeller

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$
$A'_1$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A''_2$	1	1	-1	1	1	-1	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$
$A'_1$	1	1	1	-1	-1	-1	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(zx, yz)$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2$	$2C_2\mu$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 16$
$A_{1g}$	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	
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(zx, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	$z$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	0	-2	0	2	0	$(x, y)$