

NORGES TEKNISK-
NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

Faglig kontakt under eksamen:
Institutt for kjemi, NTNU, Gløshaugen
Tore H. Johansen, Realfagbygget D2-190, tlf. 73 59 62 23

EKSAMEN I EMNE TKJ 4210/KJ 2031 UORGANISK KJEMI VK

Fredag 12. desember 2003
Tid: kl. 09.00 – 14.00

Hjelpebidrifter: D – Ingen trykte eller håndskrevne hjelpebidrifter. Bestemt enkel kalkulator tillatt.

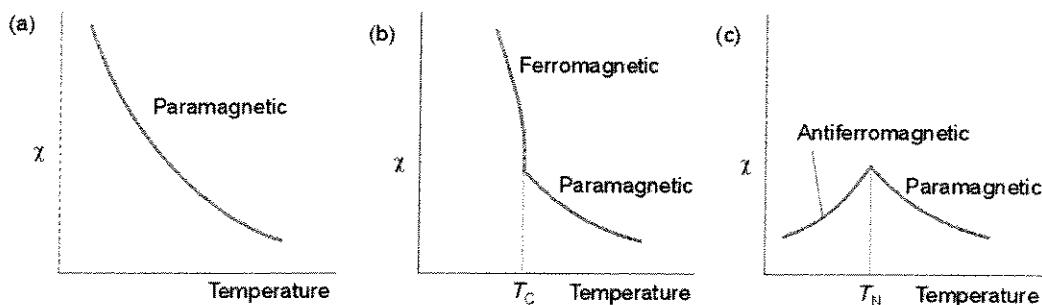
Eksamenssettet består av 4 oppgaver, 6 sider og 2 vedlegg. Alle oppgaver skal besvares.

OPPGAVE 1

1. a) Beskriv definisjonsmessig de følgende egenskaper vedrørende et fast stoff som inneholder et gitt innskuddsmetall:

- i) Paramagnetisme ii) Ferromagnetisme iii) Antiferromagnetisme

b) Studér følgende figur:

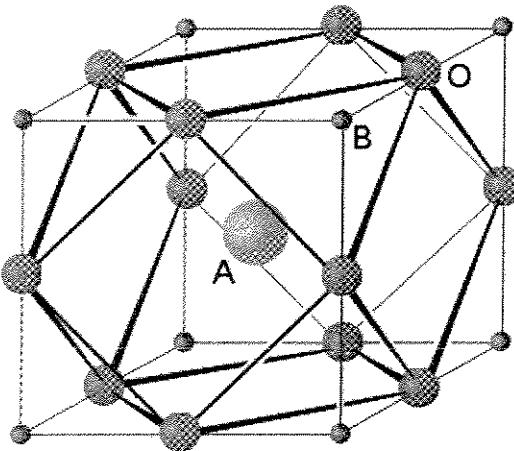


Denne figuren viser sammenhengen mellom de ulike formene for magnetisme gitt i pkt. a) ovenfor og temperaturvariasjonen (T). Beskriv kortfattet, med støtte i figuren, sammenhengen mellom de tre formene for magnetisme (χ) og temperaturen, og antyd

årsaken til at antiferromagnetisme har en *motsatt* temperaturavhengighet enn de to andre formene.

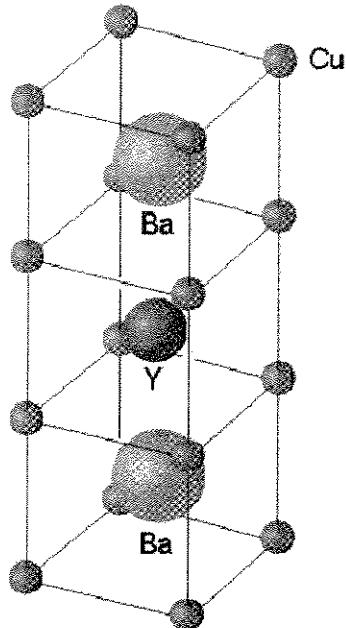
- c) Den faste forbindelsen ZnFe_2O_4 er en *spinel* av typen AB_2O_4 , med en okkupasjonsfaktor $\lambda = 0.5$. Denne faktoren beskriver fordelingen av Fe(III) i oktaedriske (oppriinnelig atom B) og tetraedriske posisjoner (oppriinnelig atom A) i spinel-strukturen. Under en temperatur $T = 9.5$ K inntrer antiferromagnetiske egenskaper.
- i) Hva kalles en slik type spinel som har en okkupasjonsfaktor $\lambda = 0.5$?
 - ii) Oksid (O^{2-}) ionene i denne spinel-strukturen danner et *fcc* gitter, og det er N oktaedriske og $2N$ tetraedriske posisjoner (*hull*) i enhetscellen, hvor $N =$ antall O^{2-} i enhetscellen. Hvor stor brøkdel av de oktaedriske posisjonene er okkupert av et metallion? Hvor stor brøkdel av de tetraedriske posisjonene er okkupert av et metallion? (*Hint:* Husk du har den korrekte støkiometrien fra empirisk formel AB_2O_4).
 - iii) Hva er den mest sannsynlige forklaringen på antiferromagnetismen som opptrer under 9.5 K i fast ZnFe_2O_4 ?

2. En annen type oksider er perovskiter, ABO_3 . Studér følgende figur:



- a) Med støtte i denne figuren (enhetscellen), vis at empirisk formel ABO_3 er korrekt.

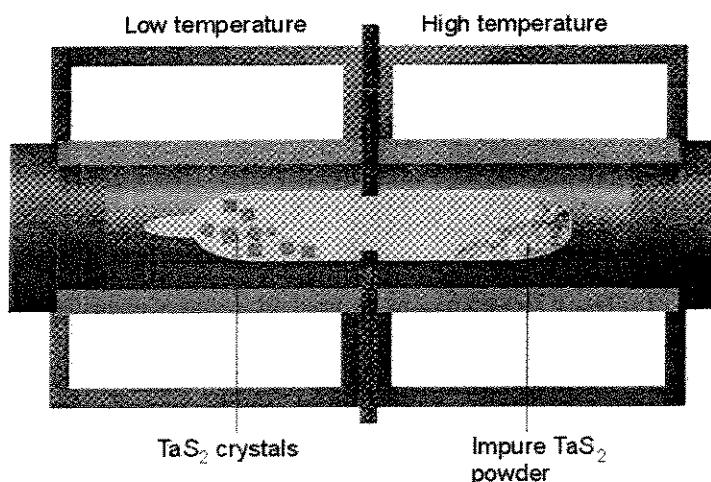
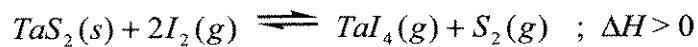
- b) Perovskite-strukturen er relatert til strukturen til $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ('123'), som er en superleder under $T = 95$ K. Med støtte i figuren for '123' under, forklar likheten i struktur mellom en vanlig perovskite (ABO_3 ; eksempelvis CaTiO_3 , NaNbO_3 , KTaO_3) og strukturen til '123'.



Merk: Oksygenatomene er ikke vist i denne figuren.

OPPGAVE 2

Ved syntesen av krystallinsk $\text{TaS}_2(s)$ ble teknikken *kjemisk damp transport* benyttet, hvor gassformig jod, $\text{I}_2(g)$, benyttes som et kjemisk transportmiddel, etter reaksjonslikningen:



Med støtte i denne figuren, forklar kortfattet prinsippet i teknikken med utgangspunkt i stoffet TaS_2 ved $850\text{ }^\circ\text{C}$, når reaksjonen ved denne temperaturen er *endoterm* fra venstre til høyre, $\Delta H > 0$, slik som indikert i reaksjonslikningen ovenfor.

OPPGAVE 3

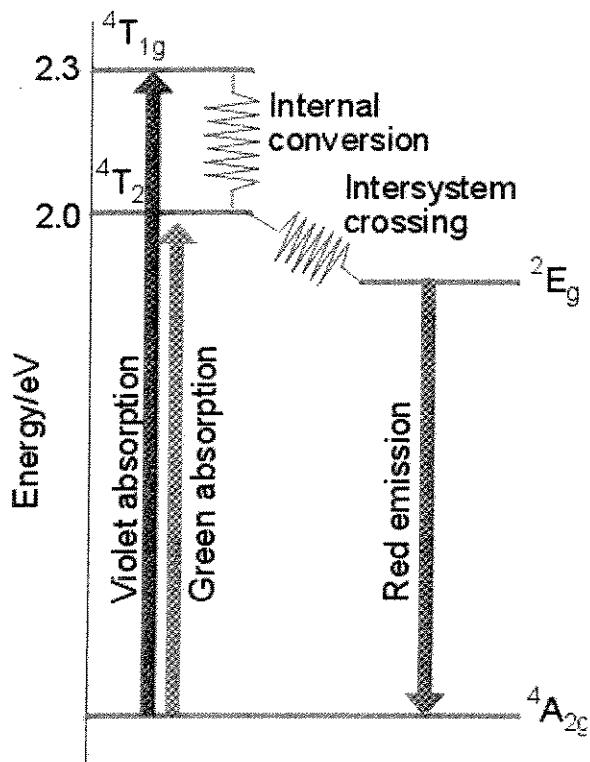
I ammoniakk, NH_3 , er det totalt fire N og tre H valensorbitaler som bygger opp molekylorbital-diagrammet (MO-diagrammet) for NH_3 . Vi skal studere NH_3 under C_{3v} symmetrigruppen sine representasjoner (*species*).

- Ved bruk av karaktertabellen i Vedlegg 1, kartlegg hvilken species følgende N atomorbitaler tilhører: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.
- De tre H-atomene sine $1s$ orbitaler danner tre symmetritilpassede lineærkombinasjoner (SALC), hvorav én er ikke-degenerert, og de to andre er degenerert. Hvilke species tilhører disse tre SALC orbitalene under C_{3v} når du benytter denne informasjonen og karaktertabellen i Vedlegg 1?
- Fra tre SALC orbitaler og fire N atomorbitaler kan vi danne $(3 + 4) = 7$ MO for NH_3 . Ved bruk av den informasjon du har fra pkt. a) og b), benytt Vedlegg 2 og vis korrekt sammensetning (trekk korrekte linjer) og skriv inn MO species med riktig nummer for alle MO-nivåene for NH_3 . Sett på de funnede AO/SALC species du har fått fra pkt. a) og b) ovenfor på riktig sted i diagrammet, og gjør det så komplett som mulig.
- Ved bruk av *Aufbau-* og *Pauli-prinsippene*, vis fordelingen av de korrekt antall elektroner i NH_3 sitt valensskall i MO-diagrammet i Vedlegg 2. Hva blir species for HOMO? Hva blir species for LUMO?
- Ionisering av et elektron fra HOMO fant sted ved 11 eV , og gav et bånd med mange vibrasjonslinjer i fotoelektronspektret til NH_3 , noe som indikerer en signifikant endring i ammoniakk sin geometriske struktur (*trigonal pyramidal*). Hva er den mest sannsynlige forklaringen på dette?

OPPGAVE 4

Edelstenen *rubin* består av Cr^{3+} ioner i oktaedriske posisjoner når Al^{3+} blir substituert i alumina, Al_2O_3 . Krom(III), Cr^{3+} , et $3d^3$ innskuddsmetall, befinner seg derfor i et O_h ligandfelt i krystallen, som avgir en sterk rødfarge av grunner vi skal se på i denne oppgaven.

- Benytt Hunds regel 1 og 2 til å utelede termsymbolet for *grunntilstanden* i et fritt Cr^{3+} ion.
- En $F -$ term vil i et O_h ligandfelt splittes i de tre molekyltermene A_{2g} , T_{1g} og T_{2g} . Hvis du benytter utvalgsregelen om at spinnendringen skal være lik null ($\Delta S = 0$), hva blir de fullstendige molekyltermene fra grunntilstanden til et Cr^{3+} ion i et slikt ligandfelt?
- Rødfargen til rubin-krystallen er et kombinert resultat av to observerbare fenomen: *Absorpsjon* av grønt/fiolett lys, som gir komplimentærfargen rød, og *fosforescens*, som avgir lys ved bølgelengden 627 nm, som er i området for rødt lys. Studér flg. figur:



Ut fra dine svar i pkt. b), og med støtte i figuren ovenfor, besvar følgende:

- i) Skriv opp med fullstendige molekyltermer elektronovergangen som tilsvarer den grønne absorpsjonen (laveste energinivå først).
 - ii) Skriv opp med fullstendige molekyltermer elektronovergangen som tilsvarer den fiolette absorpsjonen (laveste energinivå først).
 - iii) Skriv opp med fullstendige molekyltermer elektronovergangen som tilsvarer den røde emisjonen (høyeste energinivå først).
 - iv) Punkt iii) beskriver emisjonen ved 627 nm, selve fosforescens-egenskapen. Hva kan du si om denne overgangen i forhold til utvalgsregelen om spinnendringen: $\Delta S = 0$?
 - v) Molekyltermen 2E_g i figuren kommer åpenbart ikke fra samme atomterm som de tre andre molekyltermene i dette oppsettet, som du utledet i pkt. a). Den kommer derimot fra en 2G term. Hva er den totale multiplisitet for en 2G atomterm? Hva er den totale multiplisiteten for en 2E_g term? Beregn i prosent hvor stor del av en 2G term 2E_g termen opptar med hensyn på antall tilstander.
- d) I 1960 ble det utført for første gang på nettopp rubin en lysforsterkende stimulert strålingsemisjon av 627 nm linjen ved bruk av refleksjon med flere speil. Denne teknikken har et annet og mye bedre kjent *akronym* (navn oppfunnet ved å sette sammen initialer). Hvilket akronym snakker vi om?

Sensurfrist: 5. januar 2004.

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

	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Orbitaler:
A_1	1	1	1	1	z, s
A_2	1	1	-1	-1	
E	2	-1	0	0	(x,y)

Vedlegg 2

N

NH₃

H₃

2p

SALC₂, SALC₃

2s

SALC₁