

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

Mandag 13. desember 2004

Tid: kl. 09.00 – 13.00

Hjelpe midler: D – Ingen trykte eller håndskrevne hjelpe midler. Bestemt enkel kalkulator tillatt.

Eksamenssettet består av 3 oppgaver, 5 sider og 2 vedlegg. Alle oppgaver skal besvares.

OPPGAVE 1

I studiet av faste saltforbindelser refererer vi til strukturen av krystallen ved hjelp av definerte prototyper, og pakkingen av ioner bygger ofte på kubisk- eller heksagonal tettpakking (*fcc* og *hcp*, respektivt).

a) Hvilke koordinasjonstall (C.N.) har følgende ioner i de nevnte prototyper:

- | | | |
|---|--|---|
| i) Na^+ i NaCl | ii) Cs^+ i CsCl | iii) Zn^{2+} i ZnS (<i>sphalerite</i>) |
| iv) Ca^{2+} i CaF ₂ (<i>fluorite</i>) | v) Ti^{4+} i TiO ₂ (<i>rutile</i>) | |

Begrunn svaret.

b) Avhengig av temperaturen vil rubidiumklorid, RbCl(*s*), kunne eksistere enten i NaCl strukturen eller i CsCl strukturen (*polymorfisme*). Angi i hvilken struktur du ville forvente å måle den største radius for Rb⁺ - ionet, og begrunn svaret.

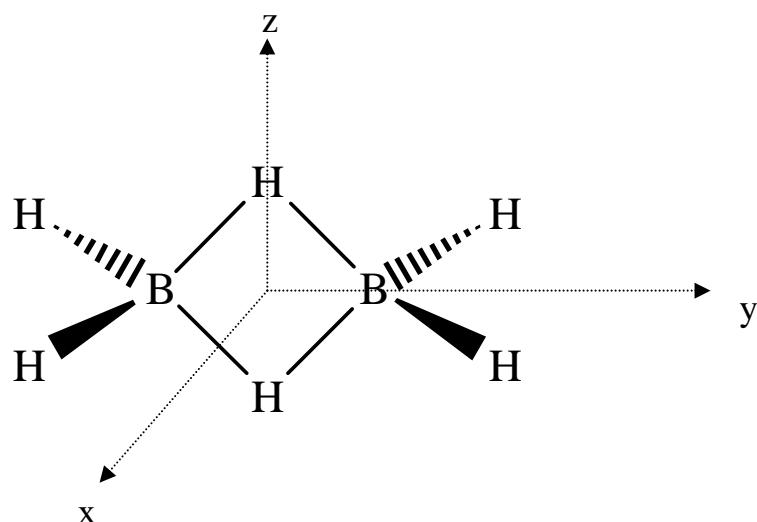
c) Gitterentalpien (ΔH_L°) er et pålitelig mål på et salts stabilitet, og teoretiske verdier kan beregnes fra Born-Mayer likningen. Sinksulfid, ZnS, forekommer i to polymorfe strukturer; *fcc* eller *hcp*.

- i) Hva kalles saltet (mineralet) ZnS når det foreligger i en *hcp* krystallstruktur?
- ii) Okkuperer Zn^{2+} -ionene de tetraedriske eller oktaedriske hullene i *fcc* og *hcp* krystallene? Hvor stor andel av hullene er okkupert av kationer i hvert tilfelle?
- iii) Hvis Madelung konstanten, A , til den kubiske ZnS er 1.638, og tilsvarende verdi for heksagonal ZnS er 1.641, hvilken polymorf vil du forvente er mest stabil? Anta at Zn-S avstanden i de to polymorfe krystallene er identiske. Begrunn svaret.

d) Både litiumklorid, LiCl, og sølvklorid, AgCl, har NaCl strukturen. Forklar hvorfor gitterentalpiberegninger ved bruk av Born-Mayer likningen er i bedre overensstemmelse med eksperimentelle verdier for LiCl (99 %) enn for AgCl (91 %), til tross for identiske saltstrukturer.

OPPGAVE 2

Elektronfattige molekyler er best beskrevet med molekylorbital (MO) teori. Et klassisk strukturproblem er diboran, B_2H_6 , oppsatt i figuren nedenfor. Molekylet er innsatt i et Kartesisk koordinatsystem, og de to karakteristiske B-H-B broene ligger i yz -planet, som vist.



- a) Angi alle symmetrioperasjoner du kan utføre på det skisserte B_2H_6 , og skriv opp symmetrigruppen molekylet tilhører.
- b) To av representasjonene i den korrekte symmetrigruppen i pkt. a) er benevnt (*labels*) " A_g " og " B_{3u} ". Ut ifra disse opplysningene, samt kjennskap til at antall klasser i gruppen er 8, skriv opp alle navnene for representasjonene (*species*) i denne symmetrigruppen.
- c) Det mest karakteristiske ved B_2H_6 er de to B-H-B broene i molekylstrukturen. Argumentér for at en B-H-B bro kun har 2 elektroner til disposisjon; dvs. at én bro er et 3-senter, 2-elektron ($3c, 2e$) system.
- d) Vi skal studere en B-H-B bro under antagelse av lokal C_{2v} symmetri, noe som forenkler analysen i forhold til den fulle gruppen i pkt. a). Karaktertabellen for C_{2v} punktgruppen er gitt i Vedlegg 1. Som en annen forutsetning skal vi anta at hvert B-atom er sp^3 hybridisert, og vi kaller B-atomenes sp^3 orbital som deltar i broen for ϕ_{B1} og ϕ_{B2} , og H 1s orbitalen for $\phi_{\text{H}1s}$ i denne oppgaven. Vi har på denne måten et *basissett* med tre atomorbitaler som utgangspunkt.

- i) Det kan genereres to nye SALC (symmetrisattilpassede lineærkombinasjoner) atomorbitaler som følger:

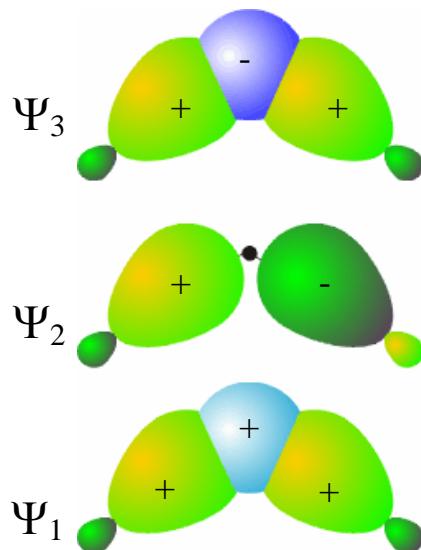
$$\phi_+ = \phi_{B1} + \phi_{B2} \quad \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array} \cdot \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array}$$

$$\phi_- = \phi_{B1} - \phi_{B2} \quad \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array} \cdot \begin{array}{c} \circ \end{array}$$

En skisse av de resulterende SALC orbitalene er vist til høyre. Hvilke species tilhører orbitalene ϕ_+ og ϕ_- under C_{2v} symmetri? Vis hvordan du kommer frem til svaret.

- ii) Hvilken species tilhører $\phi_{\text{H}1s}$ under C_{2v} symmetri?

- e) Med bruk av de tre symmetriorbitalene ϕ_+ , ϕ_- og $\phi_{\text{H}1s}$ under C_{2v} symmetri kan vi endelig konstruere selve molekylorbitalene for en diboran B-H-B bro. En skisse som viser de tre molekylorbitalene (Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3) i en slik bro er vist nedenfor.



- i) Bruk uttrykkene for symmetriorbitalene og skriv opp de tilsvarende funksjonene for Ψ_1 , Ψ_2 og Ψ_3 som stemmer med figuren ovenfor.
- ii) Skriv opp hvilke species Ψ_1 , Ψ_2 og Ψ_3 tilhører under C_{2v} . Stemmer antallet av hver species med det du hadde i det originale bassissettet (SALCs) fra pkt. d) ovenfor?
- f) Skissér det korrekte MO energidiagrammet for broen, påført alle symmetri species, og vis bidraget fra hver SALC til hver MO (Ψ_1 , Ψ_2 og Ψ_3) med prikkede linjer. Bruk Vedlegg 2. Plasser det korrekte antall elektroner i diagrammet, og beregn bindingsordenen til en B-H binding i en slik bro.

OPPGAVE 3

Komplekser av innskuddsmetaller kan inneha oktaedrisk koordinasjon etter generell formel ML_6 , hvor L = ligand. Et metall-ion som har n d-elektroner i en gitt oksidasjonstilstand benevnes et d^n -ion i denne behandlingen.

- a) Hvilken symmetrigruppe tilhører et regulært ML_6 kompleks, og under påvirking av et slikt ligandfelt, hva blir species for d-orbitalene i metall-ionet?

b) Ligandfeltteorien gir en splittingsparameter, Δ_O , som er energiseparasjonen mellom settene av d -orbitaler etter species funnet i pkt. a). En serie med krom(III) komplekser, et d^3 – ion, har følgende verdier for Δ_O :

CrCl_6^{3-}	: 13 700 cm $^{-1}$
$\text{Cr(OH}_2)_6^{3+}$: 17 400 cm $^{-1}$
Cr(CN)_6^{3-}	: 26 600 cm $^{-1}$

Hva er den mest sannsynlige forklaringen på økningen i Δ_O i denne rekken av krom(III)-komplekser?

c) Vis at for et krom(III)-kompleks vil LFSE (ligandfelt stabiliseringsenergien) være $\text{LFSE} = -1.2 \Delta_O$. Bruk dette resultatet til å beregne verdier for LFSE (cm $^{-1}$) for hver av de tre kompleksene gitt i pkt. b) ovenfor.

d) I et 'fritt' krom(III)-ion vil elektron-elektron frastøting mellom d -elektronene føre til skillbare sett med energinivåer; såkalte termer, som spesifiseres med egne symboler basert på det totale spinnmoment (S) og det totale orbitalmoment (L) behandlet etter *Hunds* regler.

i) Utled grunntermen for et Cr(III)-ion basert på verdiene for S og L.

ii) Hva er den totale multiplisitet av denne grunntermen?

e) Et d^1 – ion kompleks er $\text{Ti(OH}_2)_6^{3+}$, med en målt $\Delta_O = 20\ 300\ \text{cm}^{-1}$.

i) Hva er grunntermen til et d^1 – ion (Ti^{3+})? Finnes det flere termer for Ti^{3+} ? Forklar.

ii) Grunntermen for titan(III)-ionet splittes i et oktaedrisk felt basert på verdien for L.

Hva blir titan(III)-kompleksets molekulære termsymboler inkludert spinntilstand?

Sensurfrist: 10. januar 2005.

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.