

**NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET**  
***NORWEGIAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY***  
**INSTITUTT FOR KJEMI**  
***DEPARTMENT OF CHEMISTRY***

Faglig kontakt under eksamen:

*Contact during exam:*

Karina Mathisen, Realfagbygget E2-129, tlf. 73 59 62 18

Institutt for kjemi, NTNU, Gløshaugen

**EKSAMEN I EMNE TKJ 4210/KJ 2031 UORGANISK KJEMI VK**  
**EXAM IN COURSE TKJ 4210/KJ2031 ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY**

Tirsdag 6. desember 2005

Tuesday 6<sup>th</sup> of December 2005

Tid/Time: 09.00 – 13.00

Hjelpebidler: D – Ingen trykte eller håndskrevne hjelpebidler. Bestemt enkel kalkulator tillatt.  
Eksamenssettet består av 3 oppgaver, 7 sider inkludert 1 vedlegg. Alle oppgaver skal besvares. Alle oppgavene er gitt både på norsk og engelsk.  
No printed or written supporting materials allowed. Exam calculator allowed. This exam consists of 3 problems on 7 pages including 1 appendix. All problems should be answered. Problems are given in norwegian and english.

**Oppgave 1**

- a) Molekylet  $H_3$  er blitt observert men strukturen er omdiskutert. Tegn opp de tre molekylorbitalene (MO) som fås ved lineær kombinasjon av de tre atomorbitalene og gjør rede for MO energinivåene for dette molekylet der det antas at strukturen er:
  - i. Lineær
  - ii. Syklisk
- b) Hva er symmetri punktgruppene for de to molekylene nevnt ovenfor i a)?
- c) Tegn opp et korrelasjonsdiagram hvor en går fra syklisk til lineær struktur av  $H_3$  molekylet. Angi hvilken av strukturene som er mest stabil for  $H_3^+$  ionet.

- d) Det enkleste borhydrid er diboran,  $B_2H_6$  og ikke  $BH_3$ , som en skulle forvente. Dette skyldes at monomeren har elektronunderskudd og at den dimere formen er mer energetisk gunstig.  $BH_3$  er derimot teoretisk interessant. Foreslå strukturen av  $BH_3$  molekylet og vis at punktgruppen er  $D_{3h}$ .
- e) Ut fra punktgruppen for  $BH_3$ -molekylet og ved hjelp av karaktertabellen (vedlegg 1) for denne punktgruppen skal du;
- Angi symmetrielement (ikkereduserbare representasjoner) for orbitalene på boratomet samt de lineær kombinerte atomorbitalene på  $H_3$  molekylet.
  - Tegn symmetri- eller gruppeorbitaler (SALC) for  $BH_3$  molekylet.
  - Skisser molekylorbitaldiagrammet for  $BH_3$  molekylet.
  - Angi hvilke orbitaler som er LUMO og HOMO.
  - Hva skjer med strukturen på molekylet dersom LUMO fylles?

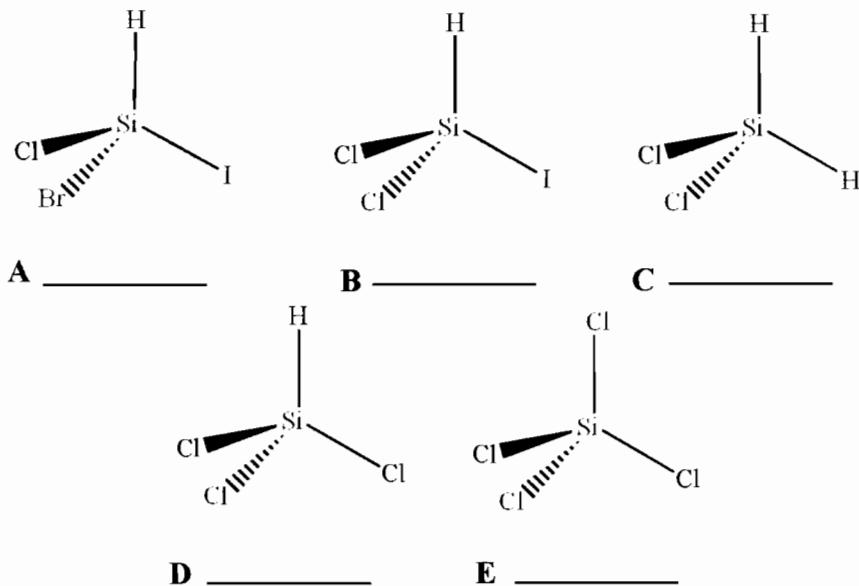
### Problem 1

- a) The molecule  $H_3$  has been observed, but the structure is debated. Draw the three molecular orbitals (MO) obtained by linear combination of the three atomic orbitals and show the MO energy diagram for this molecule where it is assumed that the structure is;
- Linear
  - Cyclic
- b) Determine the symmetry pointgroups for the two molecules in a).
- c) Draw an energy correlation diagram on going from a cyclic to a linear structure of the  $H_3$  molecule. Determine which of the structures is the most stable for the  $H_3^+$  ion.
- d) The simplest boronhydride is diborane,  $B_2H_6$  and not  $BH_3$  which one might assume. This is due to a electron deficiency in the monomer form. The dimer is thus more energetically favoured. The  $BH_3$  molecule however, is of theoretical interest. Suggest the structure of the  $BH_3$  molecule and show that the pointgroup is  $D_{3h}$ .
- e) Based on the point group of the  $BH_3$ -molecule and the character table (appendix 1) do the following;
- Determine the symmetry elements (irreducible representations) for the valence orbitals on the boron atom and also for the linearly combined atomic orbitals on the  $H_3$  molecule.
  - Draw the symmetry/group orbitals (SALC) for the  $BH_3$  molecule.
  - Sketch the molecular orbital diagram for the  $BH_3$  molecule.

- iv. Indicate which orbitals are LUMO and HOMO.  
 v. What happens to the structure of the molecule if LUMO is filled?

## Oppgave 2

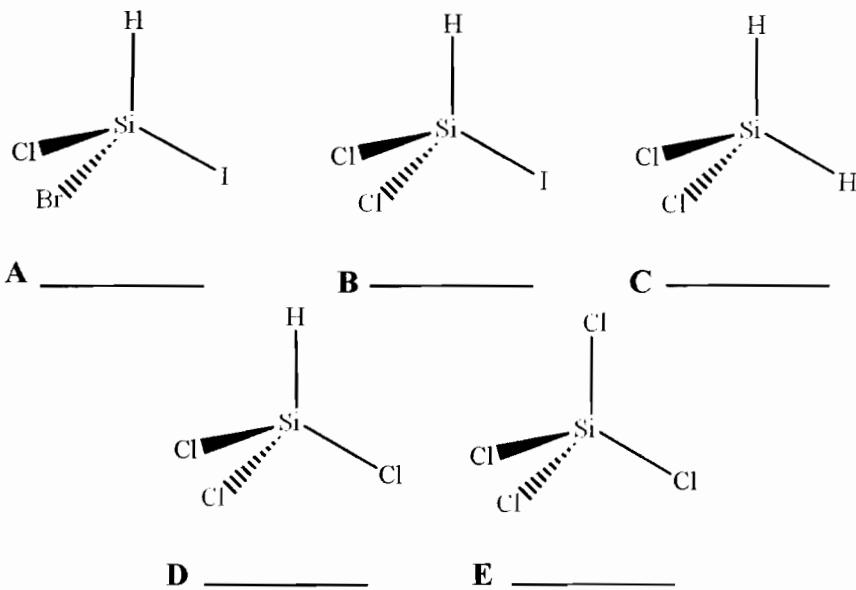
- a) Bestem symmetrielementene og punktgruppa for molekylene A-E:



- b) Forklar følgende begrep med utgangspunkt i MO båndteori:
- Metall
  - Halvleder
  - Isolator
- c) Forklar variasjon i ledningsevne med temperatur for et metall sammenliknet med en halvleder?
- d) Halvledere kan være n- eller p-type dopet. Forklar begepene utfra båndmodellen.
- e) Definer uttrykket ikke-støkiometrisk forbindelse og gi eksempler på defekter som kan føre til dette.
- f) Den målte tettheten av VO (1:1 støkiometri) er  $5.92 \text{ g/cm}^3$  mens den teoretiske tettheten er  $6.49 \text{ g/cm}^3$ . Er det Frenkel eller Schottky defekter til stede? Forklar svaret ditt.

**Problem 2**

- a) Determine the symmetry elements and subsequently the point group of the molecules A-E:



- b) Explain the following terms using the MO band theory:
- Metal
  - Semiconductor
  - Insulator
- c) How does conductivity vs. temperature vary in a metal compared to a semiconductor? Explain the differences.
- d) Semiconductors can be n- or p-type doped. Explain the differences using the band-model.
- e) Define the term non-stoichiometric compound and explain what defects can give rise to such a compound
- f) The measured density of VO (1:1 stoichiometry) is  $5.92 \text{ g/cm}^3$  and the theoretical density is  $6.49 \text{ g/cm}^3$ . Are there Frenkel or Schottky defects present? Explain your answer.

**Oppgave 3**

- a) Binding i transisjonsmetallkomplekser kan forklares ut fra flere forskjellige teorier, to av disse er krystalfeltteorien og ligandfeltteorien (MO-teori). Gjør kort rede for likheter og forskjeller i disse to teoriene.

- b) Start med energinivåene til d-orbitalene i oktaedrisk felt og vis endringer i energinivå ved Jahn-Teller fordreining. Når oppstår en slik fordreining?
- c) Vis at eksitasjonen  $t_{1g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$  for et transisjonsmetall med  $d^3$  konfigurasjon i oktaedrisk felt vil ha minst to forskjellige absorbsjonsenergier.
- d) En viktig egenskap ved transisjonsmetaller er dannelse av komplekser med ligander som  $H_2O$ ,  $NH_3$  og  $CO$ . Disse ligandene danner ikke komplekser i samme grad med hovedgruppeelementene. Hvordan kan dette forklares? Bruk  $CO$  som eksempel.

### Problem 3

- a) Bonding in transition metal complexes can be explained using crystal field theory or the ligand field theory (MO-theory). Account briefly about similarities and differences in these two theories.
- b) Starting with the energy levels of the d-orbitals in an octahedral field, show the changes in energy levels following a Jahn-Teller distortion. When does this distortion occur?
- c) Show that the exitation  $t_{1g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$  for a transition metal with  $d^3$  configuration in an octahedral field has at least two different absorption energies.
- d) An important feature of the transition metal complexes is the formation of complex compounds with ligands such as  $H_2O$ ,  $NH_3$  and  $CO$ . These ligands do not readily form complexes with main group elements. How can this be explained? Use  $CO$  as an example.

Sensurfrist: 6. januar 2006.

Examination results: 6<sup>th</sup> of January 2006

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.

Students are encouraged to look up their examination results from notice boards or call 815 48 014 (automatic exam results for NTNU). The office for exams or the department office are not equipped to answer any calls about examination results.

## Vedlegg 1/Appendix 1

Karaktertabell for  $D_{3h}$  punktgruppe.Character table for the  $D_{3h}$  point group.

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