

NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

EKSAMEN I KJ 2031 UORGANISK KJEMI VK

Mandag 17. desember 2007

Tid: 09.00 – 13.00

Faglig kontakt under eksamen:

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

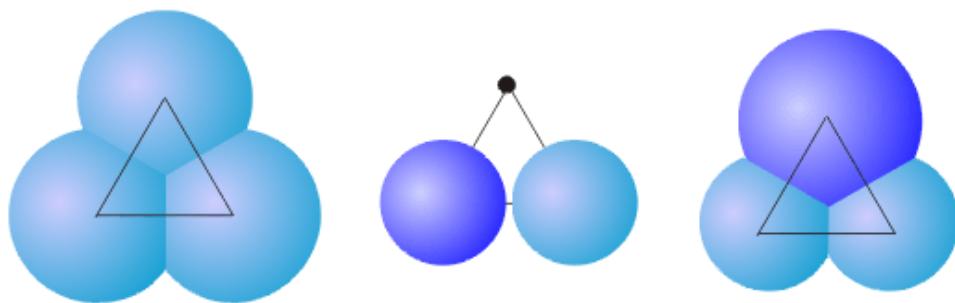
Institutt for kjemi, NTNU, Gløshaugen

Hjelpebidrifter: Enkelt periodesystem tillatt. Bestemt enkel kalkulator tillatt.

Eksamenssettet består av 3 oppgaver på 4 sider inkludert vedlegg. Alle oppgaver skal besvares. Husk gode forklaringer skriftlig, ikke bare fine figurer. Alle oppgavene teller likt.

Oppgave 1

- a) Karaktertabellen for punktgruppe C_{3v} er gitt i vedlegg. Forklar hvilken informasjon en får fra en slik tabell. Følgende begreper skal defineres:
 - i) Symmetrioperasjon
 - ii) Symmetrielement /symmetri type
 - iii) Punktgruppe
 - iv) Karakterer og deres verdier
- b) Forklar hvorfor NH_3 tilhører punktgruppe C_{3v} .
- c) Bruk karaktertabellen til NH_3 til å bestemme følgende (svarene skal forklares);
 - i) symmetri typen til $2s$, $2p_x$, $2p_y$ og $2p_z$ orbitalene til nitrogen.
 - ii) symmetri typen til de tre gruppe orbitalene for syklistisk H_3 (gruppe orbitalene er vist under).
- d) De tre MO orbitalene for syklistisk H_3 kan nå kombineres med de fire orbitalene til nitrogen utifra bestemte regler. Forklar hvilke som kan kombineres og tegn opp de resulterende symmetri adapterte lineærkombinerte atomorbitalene (SALC).



- e) Diskuter SALCene laget under d) utifra energimessige forhold og tegn opp molekylorbitaldiagrammet til NH_3 . Fyll inn elektronene og gi navn til molekylorbitalene. Hvilken orbital inneholder lone-pairet på nitrogen? Definer begrepene LUMO og HOMO og angi hvilke orbitaler dette er i diagrammet.
- f) H-N-H vinkelen i NH_3 er 107° . Diskuter kort hvordan energien av de bindende og ikke-bindende SALC i NH_3 vil variere dersom H-N-H vinkelen endres mot 120° . (dvs man nærmer seg et trigonalt plant molekyl som BH_3).

Oppgave 2

- a) Bestem symmetrielementene og punktgruppa til følgende molekyl;
- BH_3
 - B_2F_4
 - $\text{B}(\text{OH})_3$
 - Thionyl diklorid, SOCl_2 (hint: oksygen liker dobbeltbinding)
 - Hydrogenperoksid, H_2O_2
 - Svovel tetrafluorid, SF_4 (forklar plassering av lonepair)
 - Xenonoksytetrafluorid, XeOF_4 (hint: oksygen liker dobbeltbinding)
- b) Zeolitter er en klasse materialer som blir sagt å fungere som molekylsikter. Forklar utsagnet.
- c) De 15 mulige mikrotilstandene til karbon med $2p^2$ konfigurasjon er: $(1^+, 1^-)$, $(1^+, 0^+)$, $(1^-, 0^-)$, $(1^-, 0^+)$, $(1^-, 0^-)$, $(0^+, 0^-)$, $(0^+, -1^+)$, $(0^+, -1^-)$, $(0^-, -1^+)$, $(0^-, -1^-)$, $(-1^+, -1^-)$, $(1^+, -1^+)$, $(1^-, -1^-)$, $(1^-, -1^+)$, $(1^-, -1^-)$. Hva angir en slik mikrotilstand?
- d) Finn tillatte L, S, M_L og M_S verdier for $2p^2$ konfigurasjonen.
- e) Sett opp en tabell med M_L og M_S verdier og vis at atom termsymbolene for denne konfigurasjonen er ${}^3\text{P}$, ${}^1\text{S}$ og ${}^1\text{D}$.
- f) Hvordan går du fram for å finne grunntilstandstermen for $2p^2$ konfigurasjonen?

Oppgave 3

- a) Bruk den vedlagte karaktertabellen til å bestemme symmetri typen til valensorbitalene på metallet i et oktaedrisk ML_6 kompleks. Tegn opp hvilke kombinasjoner du vil sette sammen for å lage 6 bindende SALC, dersom man antar at ligandene har en σ -orbital hver, rettet mot metallet. Hvilke orbitaler på metallet er bindende og hvilke er ikke-bindende?
- b) Skisser molekylorbitaldiagrammet for et oktaedrisk ML_6 kompleks dersom vi kun tar hensyn til sigma-bindinger (nivåene skal navnsettes). Tegn inn Δ_o på figuren og diskuter kort forskjellen mellom MO-teori og krystallfeltteori når det gjelder forklaring av denne energisplittingen.
- c) Dersom vi også tar hensyn til π -bindinger vil MO-diagrammet for ML_6 kompleks bli noe mer komplisert. Forklar kort hva som vil skje og hvordan dette forklarer den såkalte "18 elektron regelen" for organometallkomplekser (som f. eks mellom CO og et transisjonsmetall).
- d) Koordinasjonstallet til et metallkompleks avhenger av flere faktorer. En av disse faktorene er elektroniske forhold som kan forklare D_{4h} symmetrien observert for kompleksene heksaaquakobber(II), $[Cu(OH_2)]^{2+}$, og tetracyanoplatina(II), $Pt[CN]_4^{2-}$. Forklar hva som er spesielt med disse kompleksene når det gjelder splitting av d-orbitalene. Tegn kompleksene.
- e) Forklar hvorfor eksitasjonen $t_{2g}^1 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^2$ for et transisjonsmetall i oktaedrisk felt med d^2 konfigurasjon vil ha to topper i et absorpsjonsspektrum.

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

God jul og et fortreffelig nyttår!

Vedlegg 1

Karaktertabeller.

	C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	1	1	1	1	z, x ² +y ² , z ²
A ₂	1	1	1	-1	
E	2	-1	0		x,y

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _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	