NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

EKSAMEN I KJ 2031 UORGANISK KJEMI VK

Onsdag 3. desember 2008

Tid: 09.00 – 13.00

Faglig kontakt under eksamen:

Karina Mathisen, Realfagbygget E2-131, tlf. 73 59 62 18

Institutt for kjemi, NTNU, Gløshaugen

Hjelpemidler: Enkelt periodesystem tillatt. Bestemt enkel kalkulator tillatt. Eksamenssettet består av 3 oppgaver på 5 sider inkludert vedlegg. Alle oppgaver skal besvares. Ta med alle resonnementer underveis så du kan få poeng. Oppgavenes vekting er angitt i parentes.

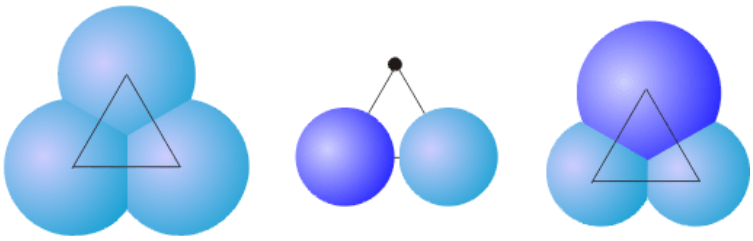
Oppgave 1 (40 poeng)

a) Blant de enkleste trigonalt plane molekylene finner vi BH_3. Dette molekylet er ustabilt og eksisterer naturlig kun som dimer, mens BF_3 derimot finnes som monomer. Hvordan forklarer du dette? (4 poeng)

b) Selv om BH_3 et ustabilt, kan vi bruke det som eksempel på et et plant trigonalt molekyl. Forklar begrepet symmetrioperasjon og gjør rede for hvilke som finnes for BH_3. (4 poeng)

c) Operasjonen S_n kan være vanskelig å identifisere. Forklar denne operasjonen, og vis at operasjonene S_1 og S_2 kan angis som to andre kjente symmetrioperasjoner. Gi også et eksempel på et molekyl hvor det i tillegg til hovedaksen C_n også eksisterer en operasjon S_{2n}. (4 poeng)

d) Bruk karaktertabellen (i vedlegg) til å identifisere symmetriartene til orbitalene på sentralatomet B i BH_3 molekylet, samt de tre gruppeorbitalene til H_3 (vist under). Svaret skal forklares. (8 poeng)



e) Tegn opp SALC orbitalene til BH_3 molekylet. Forklar framgangsmåten. (4 poeng)

f) Tegn et molekylorbital (MO) diagram for BH_3 molekylet med korrekte navn på energinivåene. Gi en energimessig vurdering av MO nivåene. (6 poeng)

g) Hvilken orbital utgjør LUMO og hva skjer dersom denne fylles? (4 poeng)

h) Skisser et Walsh diagram for de bindende og ikke-bindende molekylorbitalene mellom et trigonalt pyramidalt og et plant XH_3 molekyl (hvor X angir et tilfeldig grunnstoff). Forklar energiforskjellene og angi hvilken struktur du ville forvente for H_3O^+ molekylet. (6 poeng)

Oppgave 2 (40 poeng)

a) Bruk VSEPR til å tegne strukturen til molekylene under, finn deretter symmetrioperasjoner og punktgruppe (4 poeng per oppgave):

   i) XeF_2
   ii) SF_4
   iii) B_2H_6
   iv) NHF_2

b) Tegn opp d-orbitalenes splitting i energi for kompleksene under. Angi også hvor mange uparede elektroner de innehar. Forklar resonnementet ditt. (4 poeng per oppgave)

   i) $[Fe(CN_6)]^{3-}$
   ii) $[Fe(Cl_6)]^{3-}$
   iii) $[Co(NH_3)_4)]^{2+}$
   iv) $[Cu(OH_2)_6)]^{2+}$
   v) $[Pt(CN)_4]^{2-}$

c) Spinellene er en gruppe oksider av typen AB_2O_4, normalt bestående av tetraediske A^{2+} kation og oktaedriske B^{3+} kationer, som for eksempel i $MgAl_2O_4$. Spinell strukturen kan også være invers. Forklar hvorfor man ofte får invers struktur når B^{3+}=Fe^{3+} mens A^{2+} er et d^6-d^9 overgangsmetall kation og hvordan dette er relatert til krystallfelt stabiliseringsenergi. (4 poeng)

Oppgave 3 (40 poeng)

a) Tegn opp MO diagrammene til CO og N_2 og vis at bindingsorden er tre (B.O.=3) for begge molekylene. Hvordan forklarer du at bindingsstyrken i CO (1070 kJ/mol) er høyere enn for N_2 (946 kJ/mol). (6 poeng)

b) Bruk karaktertabellen (i vedlegg) for et oktaedrisk ML_6 kompleks til å skissere og forklare molekyl orbital (MO) diagrammet når en antar at liganden er en π-akseptor som CO. MO diagrammet skal inkludere både σ og π-bindinger og en energimessig vurdering av nivåene skal gis. (8 poeng)

c) Orgel diagrammet for et overgangskation i oktaedrisk felt med d^2 konfigurasjon er vist under.

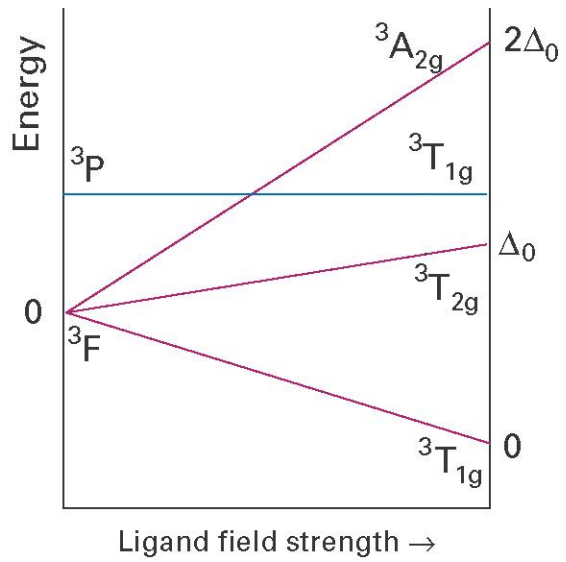
   i) Forklar begrepet atomterm og hva disse har med mikrotilstander å gjøre. Forklar også forskjellen på høyre og venstre side av diagrammet. (4 poeng)

   ii) Hva angir tallet 3 i disse termene? (4 poeng)

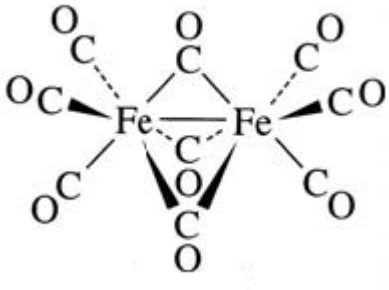
   iii) Vis at ^3F er grunntermen og forklar hvordan man kommer fram til denne termen. (4 poeng)

   iv) Angi *n* og *m* for d-orbital okkupasjonen $t_{2g}^n e_g^m$ for termene på høyre side i figuren. (4 poeng)

   v) Gi eksempel på hvilke spesifikke d-orbitaler som kan være fylt i de fire tilfellene i oppgaven over. Forklar resonnementet ditt. (6 poeng)



d) Forklar hvorfor molekylet under viser to topper i IR spekteret; en på ν(CO) = 1828 cm^{-1}, og en på 2082 cm^{1}. (fri CO har strekkfrekvens ν(CO)=2143 cm^{-1}) (4 poeng)



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

God jul og et fortreffelig nyttår!

Vedlegg:

Karaktertabeller.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	x,y

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_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
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
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	