
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Kursus Semasa Cuti Panjang
Academic Session 2010/2011

KTT 212 – Inorganic Chemistry II
[Kimia Takorganik II]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of SEVENTEEN pages of printed material before you begin the examination.

Instructions:

Answer **FIVE** (5) questions. **Section A** is **COMPULSORY**. Answer **TWO** (2) questions from **Section B**. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answers each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

Appendix: Tanabe-Sugano Diagram

...2/-

SECTION A.

1. (a) Draw the orbital-energy diagram for the d orbitals showing the electronic configurations for $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ and a tetrahedral $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$.
- (i) What are the color properties that you expect from the above complexes? Explain.
- (ii) Which complex is paramagnetic? Explain. (10 marks)
- (b) Consider two complexes **A** and **B**. Complex **A** is paramagnetic and complex **B** is diamagnetic. The two complexes are $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ and $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2$. Answer the following questions.
- (i) What is the oxidation state of each of the metals? Give the number of d electrons for each metal.
- (ii) What is the coordination number of each complex?
- (iii) What is the geometry of each complex?
- (iv) Identify which complex is **A** and which is **B**.
- (v) Identify the stereoisomers (if any) of each complex. (10 marks)
2. (a) Based on the valence bond theory of bonding in coordination compounds, what would be the correct representation of the electron configuration of the central metal ion and the hybrid bonds formed in the following complexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ and $\text{Ni}(\text{CO})_4$? (6 marks)
- (b) State why there is no distinction between low- and high-spin arrangements for an octahedral d^8 metal ion? What are the factors that contribute to the preference for forming either a high or a low-spin d^4 complex? How would you distinguish experimentally between the 2 configurations? (8 marks)
- (c) Discuss why the $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ion is a regular tetrahedron but $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ has a flattened tetrahedral structure. (6 marks)

3. (a) Using a simple molecular orbital approach, explain what happens to the energies of the metal d orbitals on the formation of a σ -bonded complex such as $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Give four differences between octahedral $[\text{ML}_6]^{n+}$ complexes containing σ -donor, π -donor and π -acceptor ligands.

(10 marks)

- (b) (i) Explain why is it that TiO_2 gives a white color while Fe_2O_3 gives a 'rusty' color.
- (ii) Briefly describe the phenomena of conductivity, insulator and semiconductors using the Band theory.

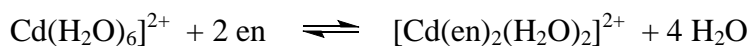
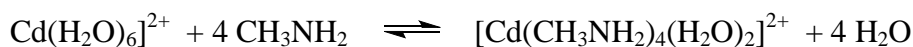
(10 marks)

SECTION B

4. (a) Refer to Table 1 and the equations that follows:

Table 1: Formation constant for Cd^{2+} complexes $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ and $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$

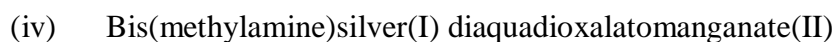
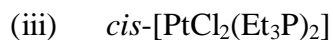
Ligands	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	$\log \beta$
4 CH_3NH_2	-57.3	-67.3	-37.2	6.52
2 en	-56.5	+14.1	-60.7	10.6



- (i) Rationalize the $\log \beta$ data of the 2 reactions.
- (ii) Although the enthalpy changes for the 2 reactions are similar, what contributes to the larger $\log \beta$ value of the second reaction?

(10 marks)

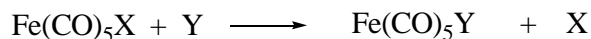
- (b) Name or write the chemical formula for each of the following coordination compounds using the IUPAC rules. Draw the possible isomers for compounds **iv** and **v**.



(10 marks)

- 5 -

5. (a) Consider the following ligand displacement reaction:



Where X and Y are general ligands and the reaction is in an aqueous solution. What are the possible competing pathways that exist? Write a rate equation that includes all possible pathways that you discuss and determine the factors that favour one pathway over another.

(10 marks)

- (b) A pH study on $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($x = 1 - 6$) produced a series of stepwise stability constants at 303K as follows:

$\log K_1 = 2.79$, $\log K_{21} = 2.26$, $\log K_3 = 1.69$, $\log K_4 = 1.25$, $\log K_5 = 0.74$
and $\log K_6 = 0.03$

Calculate:

- (i) β_6 for $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 (ii) ΔG_1° (303K)
 (iii) If the ΔH_f° (303 K) = $-16.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, estimate ΔS_1° (303 K) [$R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

(10 marks)

6. Explain the following:

- (a) The properties of second and third rows transition metals are more similar to each other than those of the first row.
 (b) One of these complexes, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ or $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ has a larger LFSE.
 (c) Δ_{oct} increases in the order $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
 (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ is diamagnetic and orange yellow, while $[\text{CoF}_6]^{3-}$ is blue.
 (e) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ is paramagnetic, but $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ is diamagnetic.

(20 marks)

...6/-

- 6 -

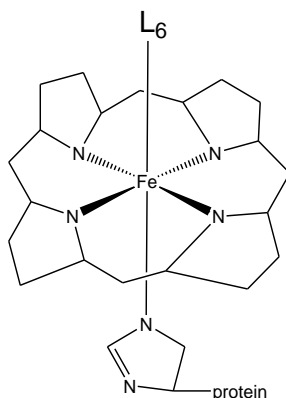
7. (a) (i) Comment on this statement: In its complexes, Co(III) forms strong bonds to O- and N-donor ligands, moderately strong bonds to P - donor ligands, but only weak bonds to As-donor ligands.
- (ii) The oxides formula MO, which all have octahedral coordinations of the metal ions, have the following lattice enthalpies:

CaO	TiO	VO	MnO	
3460	3878	3913	3810	kJ mol ⁻¹

Account for the trends in terms of the LFSE.

(10 marks)

- (b) Hemoglobin contains an Fe²⁺ complex that is octahedrally coordinated by a tetradentate porphyrin ligand, a monodentate ligand from the protein and a variable sixth ligand, L₆. In oxygenated blood (red in color and *low spin*), L₆ = O₂ (oxygen molecule) and in deoxygenated blood (blue in color and *high spin*), L₆ = H₂O (water molecule).



- (i) Draw the crystal field diagram for Fe²⁺ in oxygenated and deoxygenated blood. Explain how the difference in the colors of the blood in the two cases.
- (ii) Cyanide (CN⁻) presents as a poison by irreversibly replacing oxygen. What do you expect the magnetic properties and color properties of the complex, when CN⁻ replaces the oxygen?

(10 marks)

BAHAGIAN A

1. (a) Lukiskan gambarajah tenaga-orbital bagi orbital d menunjukkan konfigurasi elektron bagi $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ dan $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ tetrahedral.
- (i) Apakah ciri-ciri warna yang dapat dijangkakan daripada kedua kompleks tersebut? Jelaskan.
- (ii) Manakah antara kompleks di atas bersifat paramagnetik? Jelaskan.
- (10 markah)
- (b) Pertimbangkan kompleks **A** dan kompleks **B**. Kompleks **A** bersifat paramagnetik dan kompleks **B** pula diamagnetik. Kompleks tersebut adalah $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ dan $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2$. Jawab soalan berikut:
- (i) Apakah keadaan pengoksidaan setiap logam bagi kedua kompleks tersebut? Berikan bilangan elektron d pada setiap logam.
- (ii) Apakah nombor koordinatan bagi kedua kompleks tersebut?
- (iii) Apakah geometri bagi setiap kompleks tersebut?
- (iv) Nyatakan manakah antara kompleks di atas sebagai kompleks **A** dan kompleks **B**.
- (v) Kenalpasti kesemua stereoisomer bagi setiap kompleks.
- (10 markah)
2. (a) Berdasarkan teori ikatan valens ikatan dalam sebatian koordinatan, apakah perwakilan yang betul untuk konfigurasi elektron ion logam pusat dan ikatan hibrid yang terbentuk pada kompleks berikut: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ and $\text{Ni}(\text{CO})_4$?
- (6 markah)
- (b) Nyatakan kenapa tiada perbezaan antara penyusunan spin rendah dan tinggi untuk ion logam oktahedral d^8 ? Apakah faktor yang menyumbang terhadap keutamaan untuk membentuk samaada kompleks d^4 berspin tinggi atau rendah? Bagaimana anda membezakan secara eksperimen kedua-dua konfigurasi tersebut?
- (8 markah)

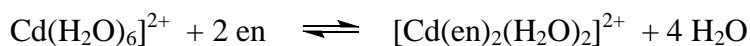
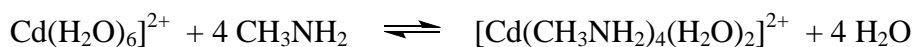
- (c) Bincangkan mengapa ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ adalah tetrahedron biasa tetapi $[\text{CuCl}_4]^{2+}$ mempunyai struktur tetrahedral mendatar. (6 markah)
3. (a) Dengan menggunakan pendekatan orbital molekul, jelaskan apa yang terjadi pada tenaga dari logam orbital d dalam pembentukan ikatan kompleks σ seperti $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Berikan empat perbezaan antara kompleks oktahedral yang mengandungi penderma σ , penderma π dan ligan π -penerima. (10 markah)
- (b) (i) Jelaskan kenapa TiO_2 mempunyai warna putih manakala Fe_2O_3 menunjukkan warna 'karat'.
(ii) Secara ringkas jelaskan fenomena kekonduksian, penebat dan semikonduktor menggunakan teori Jalur. (10 markah)

BAHAGIAN B

4. (a) Sila rujuk pada Jadual 1 dan persamaan berikut:

Jadual 1: Pemalar pembentukan bagi kompleks Cd^{2+} , $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ dan $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$

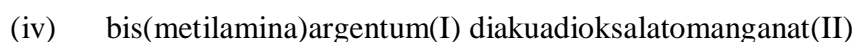
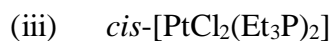
Ligan	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	$\log \beta$
4 CH_3NH_2	-57.3	-67.3	-37.2	6.52
2 en	-56.5	+14.1	-60.7	10.6



- (i) Berikan rasional bagi nilai $\log \beta$ untuk kedua tindak balas tersebut.
- (ii) Walaupun perubahan entalpi bagi kedua tindak balas adalah hampir sama, apakah yang menyumbang kepada nilai $\log \beta$ yang lebih besar bagi tindak balas kedua?

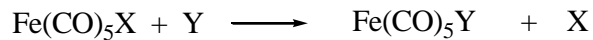
(10 markah)

- (b) Berikan nama atau tuliskan formula kimia bagi setiap sebatian koordinatan menggunakan peraturan IUPAC. Lukiskan isomer yang berkemungkinan bagi sebatian **iv** dan **v**.



(10 markah)

5. (a) Pertimbangkan tindakbalas ligan perpindahan berikut:



Dimana X dan Y adalah ligan umum dan tindak balas berlaku dalam larutan akueus. Apakah kemungkinan laluan persaingan (*pathways*) yang wujud? Tulis persamaan kadar yang merangkumi kemungkinan laluan yang anda telah bincangkan dan tentukan faktor-faktor yang menyokong satu laluan berbanding dengan yang lain.

(10 markah)

- (b) Satu kajian pH untuk $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($x = 1 - 6$) menghasilkan siri pemalar kestabilan berperingkat pada 303 K sebagai berikut:

$\log K_1 = 2.79$, $\log K_{21} = 2.26$, $\log K_3 = 1.69$, $\log K_4 = 1.25$, $\log K_5 = 0.74$
and $\log K_6 = 0.03$

Hitung:

- (i) β_6 untuk $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 (ii) ΔG_1° (303K)
 (iii) Jika ΔH_f° (303 K) = $-16.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, anggarkan ΔS_1° (303 K) [$R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

(10 markah)

6. Jelaskan perkara berikut:

- (a) Sifat dan ciri logam peralihan bagi baris kedua dan ketiga adalah lebih mirip di antara mereka berbanding dengan logam pada baris pertama.
- (b) Salah satu daripada kompleks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ atau $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ mempunyai tenaga LFSE yang lebih besar.
- (c) Nilai Δ_{oct} bertambah mengikut tertib $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ adalah diamagnetik dan berwarna kuning jingga, sementara $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ialah biru.

- (e) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ adalah paramagnetik, tetapi $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ adalah diamagnetik. (20 markah)

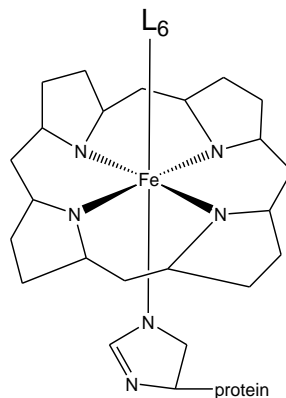
7. (a) (i) Berikan komen anda pada kenyataan ini: Dalam bentuk kompleks, Co(III) membentuk ikatan yang kuat pada ligan penderma O dan N, ikatan agak kuat pada ligan penderma P, tetapi hanya ikatan lemah pada ligan penderma As.
- (ii) Oksida berformula MO, di mana semuanya berkoordinatan logam secara oktahedral mempunyai entalpi kekisi berikut:

CaO	TiO	VO	MnO	
3460	3878	3913	3810	kJ mol^{-1}

Jelaskan tren ini dengan merujuk kepada faktor LFSE.

(10 markah)

- (b) Heamoglobin adalah kompleks oktahedral Fe^{2+} terkoordinat dengan satu ligan porfirin tetradentat, ligan monodentat protein dan satu ligan 'tukarganti' keenam, L_6 . Bagi darah teroksigen (berwarna merah dan spin rendah), $\text{L}_6 = \text{O}_2$ (molekul oksigen) dan bagi darah ternyahoksigen (berwarna biru dan spin tinggi), $\text{L}_6 = \text{H}_2\text{O}$ (molekul air).



- (i) Lakarkan gambarajah medan hablur bagi ion Fe^{2+} untuk darah teroksigen dan ternyahoksigen. Jelaskan bagaimana perbezaan warna untuk kedua keadaan tersebut wujud.

- 12 -

- (ii) Sianida (CN^-) adalah bahan racun dengan sifat pengganti oksigen secara tetap pada darah. Apakah sifat magnetik dan warna yang dijangkakan apabila CN^- menggantikan oksigen?

(10 markah)

oooOOooo