

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination  
Academic Year 2007/2008

**KTT 212 – Inorganic Chemistry II**

[Time : 3 hours]

---

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

Read all instructions carefully before you begin.

Answer **FIVE** questions.

**SECTION A**, is **COMPULSORY** to answer all.

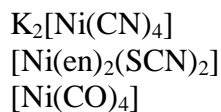
**SECTION B**, select and answer **TWO** questions only.

Begin the answers to each question on a new page. Only the first five questions answered in the answer book will be marked.

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

**SECTION A**

1. Nickel forms the following complexes:



(a) Suggest the most probable structures for (i)  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  and (ii)  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$  based on valence bond theory. (6 marks)

(b) For  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,

- (i) explain its diamagnetism based on valence bond theory, and  
 (ii) explain why the Ni-C bond in the complex is 20% shorter than the theoretical value? (6 marks)

(c) (i) What type of isomers can be derived from  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$ ?

(ii) Which of the isomers from  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$  is optically active? Explain your choice by drawing the isomer. (8 marks)

2. Explain the following:

- (a) The properties of second and third rows transition metals are more similar to each other than those of the first and second rows.
- (b) One of these complexes,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  or  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$  has a larger LFSE.
- (c)  $\Delta_{oct}$  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)

3. (a) Within the Kerpert model, what geometries do you associate with the following coordination numbers?

- (i) 2 coordination numbers.
- (ii) 3 coordination numbers.
- (iii) 4 coordination numbers.
- (iv) 5 coordination numbers.
- (v) 6 coordination numbers.

(6 marks)

(b) Suggest why high coordination numbers are not usual for first row d-block metal.

(4 marks)

(c) In an aqua octahedral complex for the following ions, pairing energy (P) and separation energy of crystal field were found as follows:

Ion	$\Delta_{oct} (\text{cm}^{-1})$	P ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cr}^{2+}$	13,900	23,500
$\text{Mn}^{2+}$	7,800	25,500
$\text{Fe}^{2+}$	10,000	17,000

Calculate the magnetic moment (B.M., Bohr Magneton) for each of the above cases.

(10 marks)

**SECTION B**

4. (a) Describe briefly the basic concept in relation to the ligand field parameter in the Spectrochemical Series. (6 marks)
- (b) Consider the manganese(II) ion. The hexaaqua complex of this ion is pale pink while the hexacyano complex is intense violet.
- (i) Explain the difference in the intensity of the color of these two complexes. Include properly labeled orbital diagrams to illustrate your argument.
- (ii) Do these complexes differ in paramagnetism? If so explain why. (7 marks)
- (c) (i) Explain clearly why, under the influence of crystal field in an octahedral complex, the energy of the  $d_z^2$  orbital is raised whereas that of the  $d_{xz}$  orbital is lowered.
- (ii) State how the energies of the other three d orbitals are affected. (7 marks)
5. The stepwise stability constants in aqueous solution at 25 °C for the formation of the ions  $[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$  and  $[M(en)_3]^{2+}$  for copper and nickel are shown in the following table.

Metal, M	$[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$	$[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[M(en)_3]^{2+}$
Cu	$3 \times 10^{10}$	$1 \times 10^9$	0.1
Ni	$2 \times 10^7$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^4$

- (a) Write down the equations for the stepwise stability constants ( $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_3$ ) for the Cu and Ni complexes. (6 marks)
- (b) Calculate the overall formation constants for both the Cu and Ni complexes in the same solution. (4 marks)

- (c) The third value, especially for Cu complexes, is found to be very much lower than the first and second constants. Explain. (6 marks)
- (d) Why are the first and second stepwise stability constants for Cu greater than those for Ni complexes? (4 marks)
6. (a) Platinum(II) typically forms diamagnetic, square-planar complexes. Attempts to make octahedral Pt(II) complexes have not been successful even though such complexes of Co(III) are well known and are very stable. Use ligand field diagrams to explain the reluctance of Pt(II) to form octahedral complexes. (6 marks)
- (b) Given that the maximum absorption of the d-d peak for  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  occurs at  $20,300 \text{ cm}^{-1}$ , predict the locations of the d-d peaks for  $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ . Give the reasons for your predictions. (6 marks)
- (c) Chelating agents have been widely used as good therapeutic drugs for extracting heavy metals in human beings. Explain four main considerations for the choice of such chelating agents. Give two examples of good chelating agents. (8 marks)
7. (a) Write the electronic configuration ( $t_2$  and e) for d electrons and state the number of unpaired electrons for the ionic metal in the following complexes:
- (i)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- (ii)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (iii)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (8 marks)
- (b) Suggest reasons for the following observations:
- Although Pd(II) complexes with monodentate -O donor ligands are not as plentiful as those with -P and -S donor ligands, Pd(II) forms many stable complexes with bidentate -O, O' donor ligands. (4 marks)

-6-

- (c) (i) State The Jahn-Teller Theorem.

(2 marks)

- (ii) Consider a  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ion. Write an electronic configuration for the Ti(III) ion in an octahedral field. Draw two structures for this complex to show Jahn-Teller distortion and draw d-orbital splitting diagram that correspond to both distorted structures.

(6 marks)

## TERJEMAHAN

---

Kertas ini dibahagi kepada dua bahagian.

Jawab **LIMA** soalan.

**BAHAGIAN A**, diwajibkan jawab **SEMUA** soalan.

**BAHAGIAN B**, pilih dan jawab **DUA** soalan sahaja.

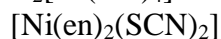
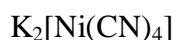
Anda perlu mulakan setiap soalan pada muka surat baru.

Hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan disemak.

Anda boleh menjawab sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

**BAHAGIAN A**

1. Nikel membentuk kompleks berikut:



(a) Cadangkan struktur yang paling mungkin bagi (i)  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  dan (ii)  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$  berdasarkan teori ikatan valens.

(6 markah)

(b) Bagi  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,

(i) terangkan sifat diamagnetik berdasarkan teori ikatan valens, dan

(ii) terangkan mengapa ikatan Ni-C dalam kompleks didapati lebih pendek sebanyak 20% daripada nilai teoritis.

(6 markah)

(c) (i) Apakah jenis isomer yang boleh diperolehi daripada  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$ ?

(iii) Isomer yang manakah daripada  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$  adalah aktif secara optis? Jelaskan pilihan anda dengan melukis isomer tersebut.

(8 markah)

2. Berikan penjelasan terhadap perkara-perkara berikut:

(a) Sifat bagi unsur logam peralihan untuk baris kedua dan ketiga adalah lebih mirip di antara satu sama lain, tetapi tidak untuk unsur logam peralihan bagi baris pertama dan kedua.

(b) Salah satu daripada kompleks  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  atau  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ , mempunyai nilai tenaga pengstabilan medan ligan yang lebih tinggi.

(c) Nilai  $\Delta_{oct}$  bertambah mengikut turutan  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

(d)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  mempunyai sifat diamagnetik dan berwarna kuning-perang, sementara kompleks  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  berwarna biru.

(e)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mempunyai sifat paramagnetik, tetapi  $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  pula bersifat diamagnetik.

(20 markah)



3. (a) Berpandukan model Kerpert, apakah geometri yang anda kaitkan dengan nombor-nombor koordinatan berikut?
- (i) Nombor koordinatan 2.
  - (ii) Nombor koordinatan 3.
  - (iii) Nombor koordinatan 4.
  - (iv) Nombor koordinatan 5.
  - (v) Nombor koordinatan 6.
- (6 markah)
- (b) Cadangkan kenapa nombor koordinatan tinggi tidak biasa di temui pada logam blok-d baris pertama.
- (4 markah)
- (c) Di dalam kompleks oktahedral akua untuk ion-ion berikut, tenaga pemasangan (P) dan tenaga pemisahan medan hablur adalah disenaraikan seperti di bawah:

Ion	$\Delta_{oct} (\text{cm}^{-1})$	P ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cr}^{2+}$	13,900	23,500
$\text{Mn}^{2+}$	7,800	25,500
$\text{Fe}^{2+}$	10,000	17,000

Kira momen magnet (B.M., Bohr Magneton) untuk kesemua kompleks di atas.

(10 markah)

**BAHAGIAN B**

4. (a) Huraikan secara ringkas konsep asas yang berkaitan dengan parameter medan ligan dalam Siri Spektrokimia. (6 markah)
- (b) Pertimbangkan ion mangan(II). Kompleks ion heksaakua tersebut mempunyai warna merah-jambu yang pudar, tetapi kompleks ion heksasiano tersebut memberikan warna ungu.
- (i) Jelaskan perbezaan warna kedua-dua kompleks tersebut dan sediakan gambarajah orbital yang lengkap dalam penjelasan tersebut.
- (ii) Adakah terdapat perbezaan terhadap sifat paramagnetik kompleks tersebut? Jikalau ada berikan penjelasan. (7 markah)
- (c) (i) Terangkan dengan jelas kenapa di bawah pengaruh medan hablur kompleks oktahedral, tenaga orbital  $d_z^2$  menjadi bertambah tinggi manakala tenaga orbital  $d_{xy}$  berada pada tahap yang lebih rendah.
- (ii) Nyatakan bagaimana tenaga tiga lagi orbital d berubah (di bawah pengaruh medan hablur oktahedral) (7 markah)
5. Pemalar kestabilan seselangkah dalam larutan akeues pada 25 °C bagi pembentukan ion-ion  $[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$  dan  $[M(en)_3]^{2+}$  untuk kuprum dan nikel ialah seperti ditunjukkan dalam jadual berikut.

Metal, M	$[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$	$[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[M(en)_3]^{2+}$
Cu	$3 \times 10^{10}$	$1 \times 10^9$	0.1
Ni	$2 \times 10^7$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^4$

- (a) Tuliskan persamaan bagi pemalar kestabilan seselangkah ( $K_1$ ,  $K_2$  dan  $K_3$ ) bagi kompleks-kompleks Cu dan Ni. (6 markah)
- (b) Hitungkan pemalar pembentukan keseluruhan bagi kedua-dua kompleks Cu dan Ni dalam larutan yang sama. (4 markah)

- (c) Nilai yang ketiga, khususnya bagi kompleks Cu, didapati jauh lebih rendah daripada nilai yang pertama dan kedua. Terangkan.
- (6 markah)
- (d) Mengapakah pemalar kestabilan seselangkah pertama dan kedua bagi kompleks Cu lebih tinggi daripada kompleks Ni?
- (4 markah)
6. (a) Platinum(II) pada kebiasaan membentuk kompleks satah segiempat sama yang bersifat diamagnetik. Banyak percubaan telah dijalankan untuk mendapatkan kompleks Pt(II) oktahedral tetapi tidak berjaya, walaupun kompleks seperti Co(III) telah wujud dan stabil. Dengan menggunakan gambarajah medan ligan berikan penjelasan kenapa kompleks Pt(II) sukar membentuk kompleks oktahedral.
- (6 markah)
- (c) Adalah didapati bahawa penyerapan maksima pada puncak d-d kompleks  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  wujud pada  $20,300 \text{ cm}^{-1}$ , seterusnya ramalkan kedudukan puncak-puncak d-d bagi  $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$  dan  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ . Berikan penjelasan bagi ramalan anda.
- (6 markah)
- (c) Agen kelat telah banyak digunakan sebagai ubatan bagi mengeluarkan logam berat di dalam tubuh manusia. Jelaskan empat pertimbangan asas dalam pemilihan agen kelat tersebut. Berikan dua contoh agen kelat yang baik.
- (8 markah)
7. (a) Tuliskan konfigurasi elektron ( $t_2$  dan e) untuk elektron d dan nyatakan bilangan elektron tak berpasangan untuk ion logam dalam kompleks berikut:
- (i)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- (ii)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (iii)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
- (8 markah)

- (b) Cadangkan sebab untuk pemerhatian berikut:

Walaupun kompleks Pd(II) dengan ligan monodentat penderma  $-O$  adalah tidak begitu banyak berbanding kompleks yang sama dengan ligan penderma  $-P$  dan  $-S$ , Pd(II) membentuk banyak kompleks yang stabil dengan ligan penderma bi- / didendat  $-O, O'$ .

(4 markah)

- (c) (i) Nyatakan teori Jahn-Teller.

(2 markah)

(ii) Pertimbangkan ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Tuliskan konfigurasi elektron bagi ion Ti(III) dalam medan oktahedral. Lukiskan dua struktur bagi kompleks ini dengan menunjukkan pengherotan Jahn-Teller dan lukiskan gambarajah pemecahan orbital d yang selaras dengan kedua-dua struktur yang terherot tersebut.

(6 markah)

oooOooo