



UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Final Examination  
2016/2017 Academic Session

May/June 2017

**JIK 323 – Inorganic Chemistry II**  
**[*Kimia Takorganik II*]**

Duration: 3 hours  
[Masa : 3 jam]

Please ensure that this examination paper contains **NINE** printed pages before you begin the examination.

Answer **FIVE** questions. Answer the questions in English. You may also answer the questions in Bahasa Malaysia, but not a mix of both languages.

All answers must be written in the answer booklet provided.

Each question is worth 20 marks and the marks for each sub question is given at the end of that question.

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

*Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi **SEMBILAN** muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.*

*Jawab **LIMA** soalan. Jawab soalan-soalan dalam Bahasa Inggeris. Anda juga dibenarkan menjawab soalan dalam Bahasa Malaysia, tetapi campuran antara kedua-dua bahasa ini tidak dibenarkan.*

*Setiap jawapan mesti dijawab di dalam buku jawapan yang disediakan.*

*Setiap soalan bernilai 20 markah dan markah subsoalan diperlihatkan di penghujung subsoalan itu.*

*Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah diguna pakai.*

Answer **FIVE** questions.

*Jawab LIMA soalan.*

1. (a) Write the mechanistic steps for the reaction between the pentaammineazidocobalt(III) ion and aqueous vanadium(II) ion via the inner-sphere and outer-sphere mechanisms, respectively.

Predict the most probable mechanism for this reaction, giving your reasons. What experimental evidence would provide the proof for the correct mechanism?

(azido ion =  $\text{N}_3^-$ ).

*Tuliskan langkah-langkah mekanistik bagi tindak balas antara ion pentaaminaazidokobalt(III) dengan ion vanadium(II) akueus melalui, masing-masing, mekanisme sfera dalam dan sfera luar.*

*Ramalkan mekanisme yang paling mungkin untuk tindak balas ini dengan memberikan alasan anda. Apakah data eksperimen yang boleh memberi bukti untuk mekanisme yang betul?*

(ion azido =  $\text{N}_3^-$ ).

(8 marks/markah)

- (b) Give a brief explanation on the types of electronic spectra observed for transition metal complexes. Give a suitable example for each type.

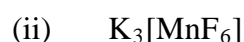
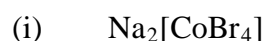
*Berikan penjelasan ringkas tentang jenis spektra elektronik yang diperhatikan bagi kompleks logam peralihan. Berikan suatu contoh yang sesuai bagi setiap jenis.*

(12 marks/markah)

2. (a) Describe the basis and assumptions of the Crystal Field Theory. Sketch diagrams to show clearly how the  $d$ -orbital splitting arises for octahedral and tetrahedral complexes of the first row transition metals. Prepare the crystal field splitting diagram and calculate the Crystal Field Stabilization Energy (in units of  $\Delta_{\text{oct}}$ ) for the following complexes.

*Terangkan asas dan anggapan-anggapan dalam Teori Medan Hablur. Lakarkan rajah-rajah untuk menunjukkan dengan jelas bagaimana pemecahan orbital- $d$  terjadi untuk kompleks oktahedral dan tetrahedral bagi logam peralihan barisan pertama.*

*Sediakan gambar rajah pemecahan medan hablur dan kira Tenaga Penstabilan Medan Hablur (dalam unit  $\Delta_{\text{oct}}$ ) bagi kompleks yang berikut.*



(10 marks/markah)

- (b) Use the Valence Bond Theory to discuss the variation in the values of the magnetic moments for the manganese complexes shown below.

*Gunakan Teori Ikatan Valens untuk membincangkan variasi dalam nilai momen magnet bagi kompleks-kompleks mangan yang ditunjukkan di bawah.*

	$\mu$ (B.M.)
(i) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	1.8
(ii) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	3.2
(iii) $[\text{MnF}_6]^{4-}$	6.1

(10 marks/markah)

3. (a) Draw clearly the structure of all the possible isomers for the following complexes. **(Marks will be deducted for repeated structures).**

$[MABCD]$  and  $[M(E-F)_2]$  ; both with square planar geometry.

$[MABCD]$  and  $[M(E-F)_2]$  ; both with tetrahedral geometry.

(A, B, C and D are monodentate ligands while E-F is an unsymmetrical bidentate ligand).

*Lukiskan dengan jelas struktur semua isomer-isomer yang mungkin bagi kompleks yang berikut. (Markah akan ditolak bagi struktur yang diulang).*

*$[MABCD]$  dan  $[M(E-F)_2]$  ; yang masing-masing bergeometri satah persegi empat.*

*$[MABCD]$  dan  $[M(E-F)_2]$  ; yang masing-masing bergeometri tetrahedral.*

*(A, B, C dan D adalah ligan monodentat manakala E-F merupakan ligan bidentat tak simetri).*

(12 marks/markah)

- (b) The stepwise stability constant,  $K$  at 25 °C in aqueous solution for the formation of copper and nickel complexes are shown below.

*Pemalar kestabilan berlangkah,  $K$  pada 25 °C dalam larutan akueus bagi pembentukan kompleks kuprum dan nikel diberikan di bawah.*

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

- (i) Give the chemical equations that are characterised by the stepwise stability constants for the three complexes formed by nickel.
- (ii) Explain the large difference in the values of  $K$  for  $[M(en)_3]^{3+}$  for copper and nickel.
- (i) *Berikan persamaan-persamaan kimia yang dicirikan oleh pemalar kestabilan berlangkah bagi ketiga-tiga kompleks yang dibentuk oleh nikel.*
- (ii) *Jelaskan perbezaan yang besar bagi nilai  $K$  untuk  $[M(en)_3]^{3+}$  bagi kuprum dan nikel.*

(8 marks/markah)

4. (a) With the aid of diagrams, show how a consideration of the orbitals on a central metal ion and those on a set of ligands can give rise to the Molecular Orbital Energy Level Diagram for a first row transition metal complex with an octahedral geometry. Prepare a clearly labelled Molecular Orbital Energy Level Diagram and show the electron population in the  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  complex.

*Dengan bantuan gambar rajah-gambar rajah, tunjukkan bagaimana orbital-orbital pada ion logam pusat dan pada suatu set ligan boleh menghasilkan Gambar Rajah Paras Tenaga Orbital Molekul bagi kompleks logam peralihan barisan pertama yang bergeometri oktahedral. Sediakan suatu Gambar Rajah Paras Tenaga Orbital Molekul yang dilabelkan dengan jelas untuk menunjukkan taburan elektron dalam kompleks  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .*

(12 marks/markah)

- (b) Write notes on the following:
- (i) preparation of Co(III) complexes from Co(II) salts.
  - (ii) structures formed by complexes having the coordination number seven.

*Tulis nota ringkas tentang perkara yang berikut:*

- (i) *penyediaan kompleks Co(III) daripada garam Co(II).*
- (ii) *struktur-struktur yang dibentuk oleh kompleks yang mempunyai nombor koordinatan tujuh.*

(8 marks/markah)

5. (a) Explain the metal-metal quadruple bonding in coordination compounds. Use clear diagrams to illustrate your answer.

*Jelaskan pengikatan kuadrupel logam-logam dalam sebatian koordinatan. Gunakan rajah-rajah yang jelas untuk menggambarkan jawapan anda.*

(10 marks/markah)

- (b) Describe the two common types of mechanisms for the substitution reactions of octahedral metal complexes. Your answer should contain the rate laws and energy profiles that shows the difference between both mechanisms.

*Terangkan dua jenis mekanisme yang lazim untuk tindak balas penukargantian kompleks oktahedral logam. Jawapan anda seharusnya mengandungi hukum kadar dan profil tenaga yang menunjukkan perbezaan antara kedua-dua mekanisme.*

(10 marks/markah)

6. (a) Write notes on TWO of the following:

- (i) the *trans* effect in Pt(II) complexes
- (ii) back-bonding in metal complexes
- (iii) the Jahn-Teller effect in octahedral complexes

*Tuliskan nota tentang DUA daripada perkara berikut:*

- (i) *kesan trans dalam kompleks Pt(II)*
- (ii) *pengikatan balik dalam kompleks logam*
- (iii) *kesan Jahn-Teller dalam kompleks oktahedral.*

(10 marks/markah)

- (b) Use the Crystal Field approach to explain the following observations:
- (i) Co(II) tends to form tetrahedral complexes but Co(III) tends to form octahedral complexes.
  - (ii) Ni(II), Pd(II) and Pt(II) tends to form square planar complexes compared to tetrahedral.

*Gunakan pendekatan Medan Hablur untuk menjelaskan pemerhatian berikut:*

- (i) *Co(II) lebih cenderung membentuk kompleks tetrahedral tetapi Co(III) lebih cenderung membentuk kompleks oktahedral.*
- (ii) *Ni(II), Pd(II) dan Pt(II) lebih cenderung membentuk kompleks satah persegi empat berbanding kompleks tetrahedral.*

(10 marks/markah)



