2001 2학기 무기화학2 중간고사

1. (55 점) 다음은 Au에 대한 Latimer Diagram의 일부이다.

$$[Au(SCN)_4]^- \xrightarrow{0.623} [Au(SCN)_2]^- \xrightarrow{0.662} Au$$

$$Au^{3+} \xrightarrow{1.25} Au^{1+} \xrightarrow{1.69} Au$$

(a) $[Au(SCN)_4]^-$의 nomenclature를 써라.
(b) $[Au(SCN)_2]^-$의 nomenclature를 써라.
(c) $[Au(SCN)_4]^- \rightarrow Au$ 환원 반쪽 반응의 균형방정식(Balanced Equation)을 쓰고 표준환원전위(Standard Reduction Potential)를 구하여라.
(d) $Au^{3+} \rightarrow Au$ 환원 반쪽 반응의 균형방정식(Balanced Equation)을 쓰고 표준환원전위(Standard Reduction Potential)를 구하여라.
(e) 위의 Latimer Diagram을 바탕으로 Frost Diagram을 그려라. (좌표를 정확하게 표기하라.)
(f) $[Au(SCN)_4]^-$의 formation constant를 구하여라.

$$Au^{3+} + 4SCN^- \rightarrow [Au(SCN)_4]^-$$

2. (20점) $[Cr(PMe_3)_3Cl_3]$는 Octahedral 구조를 가지고 두 종류의 이성질체(Isomer)가 존재한다.
(Me = $-CH_3$)
(a) 두 이성질체의 구조를 그리고 각각 명명하여라. (x-$[Cr(PMe_3)_3Cl_3]$의 형태로 써라)
(b) 용액 상태에서 ^{31}P NMR 실험을 하면 위의 두 이성질체를 구별할 수 있다. 각 이성질체에 몇 개의 ^{31}P signal이 존재할지 예측해 보아라. (^1H-^{31}P coupling은 고려하지 말아라. 즉 ^1H-^{31}P coupling은 zero라고 가정하여라.)

3. (30점) 전이금속이온의 5개의 d-orbital들은 free ion 상태나 uniform field 안에서 축퇴(degenerate) 되어 있다. 이온이 착물을 형성할 때 즉 d-orbtal이 결정장(crystal field)에 들어갈 때, 중첩이 깨어지고 d-orbital들의 energy level이 갈라지게 된다.
(a) Uniform field, octahedral field, octahedral field가 tetragonal distortion (axial elongation)이 일어났을 경우, square planar field, 그리고 tetrahedral field에서의 d-orbital energy level diagram을 그려라. (d-orbital을 정확히 표시하고 각 field 사이의 correlation을 표시하라.)
(b) Octahedral field에서 (a)의 energy level이 나타나는 이유를 적어라.

4. (20점) Acidic condition에서 $E^{\ominus}(MnO_4^-(aq)/MnO_2(s)) = 1.69$ V 이다.
(a) $MnO_4^-(aq) \rightarrow MnO_2(s)$ 환원 반쪽 반응의 균형 방정식을 써라.
(b) 위 환원 반응의 전위 (Reduction Potential)을 pH와 $[MnO_4^-]$ (MnO_4^-의 농도) 의 함수로 표시하여라.
(c) pH = 9.00. $[MnO_4^-] = 0.25$ M 일 때 환원전위는?

5. (30점) 일반적으로 CN^-는 H_2O보다 열역학적으로 더 안정된 착물을 형성한다. (Hint: low spin, high spin, spectrochemical series)
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ 의 표준환원전위는 0.36 V 이고
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 의 표준환원전위는 0.77 V 이다.
(a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 와 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 중에서 어느 것이 더 안정한가?
(b) (a)의 이유를 LFSE (Ligand Field Stabilization Energy)를 이용하여 설명하여라.
(c) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 와 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 중에서 어느 것이 더 안정한가?
(d) 위의 표준환원전위를 보이는 이유는 H_2O ligand가 CN^-로 치환되는 반응에서 CN^-가 $[Fe(CN)_6]^{3-}$를 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 보다 더 많이 안정시키기 때문이다. 그 이유를 LFSE를 이용하여 설명하여라.

6. (55점) O_h point group의 character table을 이용하여 전이금속착물 (예를 들어 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$) 의 MO (Molecular Orbital) diagram을 완성하여보자.
(a) Central Co^{3+} 의 4p, 4s, 3d orbital들의 symmetry type은?
(b) NH_3의 비공유전자쌍 (lone pair)은 착물을 형성하는데 σ-donor 로써 작용한다. 이 여섯 개의 σ-donor orbital들을 ligand로부터 metal ion으로 향한 6개의 화살표로 표시하자. 이 여섯 개의 화살표를 basis로하여 O_h point group에서의 reducible representation을 구하여라.
(c) (b)의 reducible representation을 irreducible representation (symmetry type)들의 합으로 표시하여라.
(d) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$의 MO energy level diagram을 그려라. ligand splitting parameter (Δ_o)를 diagram에 표시하여라.
(e) 전자배치 (electron configuration)는 어떻게 되는가?
(f) (d)의 MO로부터 배위결합 (coordination)을 설명하여라.
(g) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$의 spin quantum number는?
(h) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$의 LFSE는?

7. (20점) 다음 착물의 nomenclature를 쓰거나 조성식을 쓰고 구조를 그려라.
(a) $[Ni(CO)_4]$
(b) $[Ni(CN)_2]^{2-}$
(c) pentaamminechlorocobalt(III)
(d) *cis*-dichlorobis(ethylendiamine)ruthenium(II)

8. (20점) 교과서의 6장과 7장의 내용 중 스스로가 자신있는 부분에 대하여 문제를 내고 풀어라. (되도록이면 위의 내용과 중복이되지 않도록 하라.)