2001 2학기 무기화학 중간고사 280

1. (20점) 다음의 angular momentum quantum number (L, S) 를 가지고 있는 state에 대한 term symbol (J 포함)을 써라. 각 term에 대하여 몇 개의 microstate가 있는가?

(a) (0, 5/2)
(b) (1, 2)
(c) (3, 0)
(d) (2, 1/2)
(e) (3, 1/2)

2. (40점) 다음의 전자배치(electron configuration)에 대하여 microstate table을 만들고 존재하는 term을 찾아라 (J 불포함). 각 경우에 ground state term symbol은?

(a) d^2
(b) p^1d^1

3. (20점) 다음의 전자배치에서 ground-state term symbol은 (J 포함)?

(a) d^5
(b) s^1d^2
(c) d^7
(d) d^1

[Ni:Br₂]

4. (90점) $[Ni(en)_3]^{2+}$ 와 ~~$[NiH_2O_6]^{2+}$~~ 착물은 6배위의 octahedral 구조를 갖는다. 각각에 대하여 UV/VIS spectrum을 얻어보았더니 세 개의 흡수띠 (absorption band)가 11200 cm^{-1}, 18350 cm^{-1}, 29000 cm^{-1} ($[Ni(en)_3]^{2+}$) 와 6800 cm^{-1}, 11800 cm^{-1}, 20600 cm^{-1} ($[NiBr_2]$) 에 보였다. Tanabe-Sugano Diagram (O_h, d^8)과 spread sheet를 보고 다음에 답하라.

(a) free ion 상태에 있는 Ni^{2+} 의 term symbol을 모두 써라 (energy level이 낮은 것부터 순서대로)
(b) 위의 각 term에는 몇 개의 microstate가 있는가?
(c) 위의 각 term은 octahedral field에 들어가면 (Ni^{2+}가 착물을 이루면) energy level이 갈라지게 된다. weak field에서의 갈라짐, ∞ strong field에서의 전자배치들, strong field에서의 갈라짐을 밝히고 이들 사이의 관계를 선으로 연결하여라. (즉 correlation diagram을 그려라.)
(d) spread sheet에 ground state와 spin-allowed transition이 일어날 수 있는 excited state를 써라.
(e) 위의 UV/VIS band들은 어느 state에서 어느 state로의 transition을 나타내는가?
(f) △값은 어느 orbital 사이의 energy 차이를 나타내는 것인가? 또 어느 state 사이의 energy 차이를 나타내는 것인가?
(g) $[Ni(en)_3]^{2+}$의 ligand splitting parameter (△) 와 Racha parameter (B) 값은? (값을 구하는 과정에서 spread sheet에 위치를 표시하라. diagram 위에 각 transition을 화살표로 표시하라.)
(h) $[NiBr_2]$의 에 대하여 (g)를 반복하라.
(i) 두 착물에서 △값이 차이가 나면 그 이유를 써라.
(j) 두 착물에서 B값이 차이가 나면 그 이유를 써라.

5. (20점) CH_3 radical의 EPR spectrum을 그려보아라.

6. (30점) 주기율표를 그려라. (원자번호와 원소기호만 표시하라.)

7. (30점) ((a) 전이금속 사이에 metal-metal direct bond는 d-orbital 사이의 중첩에 의하여 생긴다. bond의 종류 와 energy level digram을 그려라. (d-orbital을 그려라.)
(b) 다음 착물에서 Re의 산화상태 (oxidation state), d-orbital configuration, bonding orbital configuration, 그리고 결합차수를 써라.

8. (30점) 다음의 금속 산화물들은 모두 octahedral 구조를 가지고 있다. 옆의 숫자는 격자 엔탈피 (Lattice Enthalpy)를 나타낸다.

CaO	3460 kJ/mol
TiO	3878 kJ/mol
VO	3913 kJ/mol
MnO	3810 kJ/mol

위의 경향을 보이는 이유를 LFSE (Ligand Field Stabilization Energy)로 설명하여라.

d8 Nickel(II) Octahedral

C/B

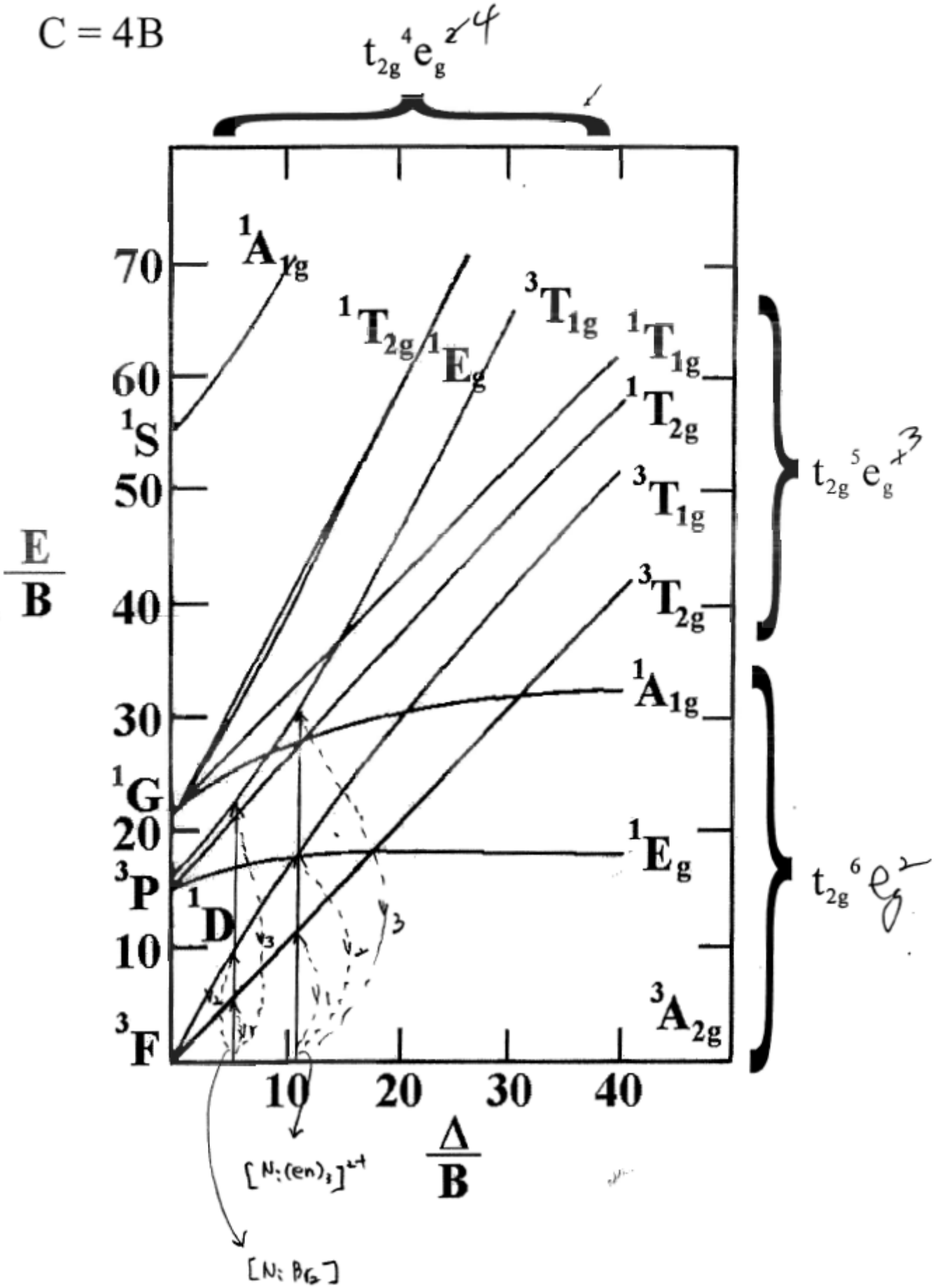
delta/B	4 $^3A_{2g}$	$^3T_{2g}$	$^3T_{1g}(F)$	$^3T_{1g}(P)$	v2/v1	v3/v1	v3/v2	v1/v2	v1/v3	v2/v3
0.00	0	0.00	0.00	15.00						
0.20	0	0.20	0.36	15.24	1.80	76.20	42.39	0.556	0.013	0.024
0.40	0	0.40	0.72	15.48	1.80	38.70	21.55	0.557	0.026	0.046
0.60	0	0.60	1.08	15.72	1.79	26.21	14.61	0.558	0.038	0.068
0.80	0	0.80	1.43	15.97	1.79	19.96	11.14	0.558	0.050	0.090
1.00	0	1.00	1.79	16.21	1.79	16.21	9.06	0.559	0.062	0.110
1.20	0	1.20	2.14	16.46	1.79	13.71	7.68	0.560	0.073	0.130
1.40	0	1.40	2.50	16.70	1.78	11.93	6.69	0.560	0.084	0.150
1.60	0	1.60	2.85	16.95	1.78	10.59	5.95	0.561	0.094	0.168
1.80	0	1.80	3.20	17.20	1.78	9.55	5.37	0.562	0.105	0.186
2.00	0	2.00	3.55	17.45	1.78	8.72	4.91	0.563	0.115	0.204
2.20	0	2.20	3.90	17.70	1.77	8.04	4.53	0.564	0.124	0.221
2.40	0	2.40	4.25	17.95	1.77	7.48	4.22	0.564	0.134	0.237
2.60	0	2.60	4.60	18.20	1.77	7.00	3.96	0.565	0.143	0.253
2.80	0	2.80	4.95	18.45	1.77	6.59	3.73	0.566	0.152	0.268
3.00	0	3.00	5.29	18.71	1.76	6.24	3.54	0.567	0.160	0.283
3.20	0	3.20	5.64	18.96	1.76	5.93	3.36	0.568	0.169	0.297
3.40	0	3.40	5.98	19.22	1.76	5.65	3.21	0.569	0.177	0.311
3.60	0	3.60	6.32	19.48	1.76	5.41	3.08	0.570	0.185	0.324
3.80	0	3.80	6.66	19.74	1.75	5.19	2.96	0.570	0.193	0.337
4.00	0	4.00	7.00	20.00	1.75	5.00	2.86	0.571	0.200	0.350
4.20	0	4.20	7.34	20.26	1.75	4.82	2.76	0.572	0.207	0.362
4.40	0	4.40	7.67	20.53	1.74	4.66	2.67	0.573	0.214	0.374
4.60	0	4.60	8.01	20.79	1.74	4.52	2.60	0.574	0.221	0.385
4.80	0	4.80	8.34	21.06	1.74	4.39	2.52	0.575	0.228	0.396
5.00	0	5.00	8.68	21.32	1.74	4.26	2.46	0.576	0.234	0.407
5.20	0	5.20	9.01	21.59	1.73	4.15	2.40	0.577	0.241	0.417
5.40	0	5.40	9.34	21.86	1.73	4.05	2.34	0.578	0.247	0.427
5.60	0	5.60	9.66	22.14	1.73	3.95	2.29	0.579	0.253	0.437
5.80	0	5.80	9.99	22.41	1.72	3.86	2.24	0.581	0.259	0.446
6.00	0	6.00	10.32	22.68	1.72	3.78	2.20	0.582	0.264	0.455
6.20	0	6.20	10.64	22.96	1.72	3.70	2.16	0.583	0.270	0.463
6.40	0	6.40	10.96	23.24	1.71	3.63	2.12	0.584	0.275	0.472
6.60	0	6.60	11.28	23.52	1.71	3.56	2.08	0.585	0.281	0.480
6.80	0	6.80	11.60	23.80	1.71	3.50	2.05	0.586	0.286	0.487
7.00	0	7.00	11.92	24.08	1.70	3.44	2.02	0.587	0.291	0.495
7.20	0	7.20	12.23	24.37	1.70	3.38	1.99	0.589	0.295	0.502
7.40	0	7.40	12.55	24.65	1.70	3.33	1.96	0.590	0.300	0.509
7.60	0	7.60	12.86	24.94	1.69	3.28	1.94	0.591	0.305	0.516
7.80	0	7.80	13.17	25.23	1.69	3.23	1.92	0.592	0.309	0.522
8.00	0	8.00	13.48	25.52	1.68	3.19	1.89	0.594	0.313	0.528
8.20	0	8.20	13.79	25.81	1.68	3.15	1.87	0.595	0.318	0.534
8.40	0	8.40	14.09	26.11	1.68	3.11	1.85	0.596	0.322	0.540
8.60	0	8.60	14.40	26.40	1.67	3.07	1.83	0.597	0.326	0.545
8.80	0	8.80	14.70	26.70	1.67	3.03	1.82	0.599	0.330	0.551
9.00	0	9.00	15.00	27.00	1.67	3.00	1.80	0.600	0.333	0.556
9.20	0	9.20	15.30	27.30	1.66	2.97	1.78	0.601	0.337	0.560
9.40	0	9.40	15.60	27.60	1.66	2.94	1.77	0.603	0.341	0.565
9.60	0	9.60	15.89	27.91	1.66	2.91	1.76	0.604	0.344	0.569
9.80	0	9.80	16.19	28.21	1.65	2.88	1.74	0.605	0.347	0.574
10.00	0	10.00	16.48	28.52	1.65	2.85	1.73	0.607	0.351	0.578
10.20	0	10.20	16.77	28.83	1.64	2.83	1.72	0.608	0.354	0.582
10.40	0	10.40	17.06	29.14	1.64	2.80	1.71	0.610	0.357	0.585
10.60	0	10.60	17.35	29.45	1.64	2.78	1.70	0.611	0.360	0.589
10.80	0	10.80	17.63	29.77	1.63	2.76	1.69	0.612	0.363	0.592
11.00	0	11.00	17.92	30.08	1.63	2.73	1.68	0.614	0.366	0.596
11.20	0	11.20	18.20	30.40	1.63	2.71	1.67	0.615	0.368	0.599
11.40	0	11.40	18.48	30.72	1.62	2.69	1.66	0.617	0.371	0.602
11.60	0	11.60	18.76	31.04	1.62	2.68	1.65	0.618	0.374	0.604
11.80	0	11.80	19.04	31.36	1.61	2.66	1.65	0.620	0.376	0.607
12.00	0	12.00	19.32	31.68	1.61	2.64	1.64	0.621	0.379	0.610
12.20	0	12.20	19.59	32.01	1.61	2.62	1.63	0.623	0.381	0.612
12.40	0	12.40	19.86	32.34	1.60	2.61	1.63	0.624	0.383	0.614
12.60	0	12.60	20.14	32.66	1.60	2.59	1.62	0.626	0.386	0.616
12.80	0	12.80	20.41	32.99	1.59	2.58	1.62	0.627	0.388	0.618
13.00	0	13.00	20.68	33.32	1.59	2.56	1.61	0.629	0.390	0.620
13.20	0	13.20	20.94	33.66	1.59	2.55	1.61	0.630	0.392	0.622
13.40	0	13.40	21.21	33.99	1.58	2.54	1.60	0.632	0.394	0.624
13.60	0	13.60	21.47	34.33	1.58	2.52	1.60	0.633	0.396	0.626
13.80	0	13.80	21.74	34.66	1.58	2.51	1.59	0.635	0.398	0.627
14.00	0	14.00	22.00	35.00	1.57	2.50	1.59	0.636	0.400	0.629
14.20	0	14.20	22.26	35.34	1.57	2.49	1.59	0.638	0.402	0.630
14.40	0	14.40	22.52	35.68	1.56	2.48	1.58	0.639	0.404	0.631
14.60	0	14.60	22.78	36.02	1.56	2.47	1.58	0.641	0.405	0.632
14.80	0	14.80	23.04	36.36	1.56	2.46	1.58	0.642	0.407	0.633
15.00	0	15.00	23.29	36.71	1.55	2.45	1.58	0.644	0.409	0.635
15.20	0	15.20	23.55	37.05	1.55	2.44	1.57	0.646	0.410	0.635

$[Ni Br_2]$

$[Ni(en)_3]^{2+}$

Tanabe-Sugano Diagram for d^8 octahedral

$C = 4B$



2001 2학기 무기화학 2 기말고사 풀이

1

	(L, S)	$^{2S+1}L_J$	# microstates	
(a) ④	(0, 5/2)	$^6S_{5/2}$	6	
(b) ④	(1, 2)	$^5P_3$	7	total 15
		$^5P_2$	5	
		$^5P_1$	3	
(c) ④	(3, 0)	$^1F_3$	7	
(d) ④	(2, 1/2)	$^2D_{\frac{5}{2}}$	6	total 10
		$^2D_{\frac{3}{2}}$	4	
(e) ④	(3, 1/2)	$^2F_{\frac{7}{2}}$	8	total 14
		$^2F_{\frac{5}{2}}$	6	

2 (a) d^2 $l_1 = 2$ $s_1 = \frac{1}{2}$

(20) $l_2 = 2$ $s_2 = \frac{1}{2}$

- max $M_L = 4$, max $M_S = 1$
- microstate table

M_L \ M_S	1	0	−1
4		$(2^+, 2^-)$	
3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^-, 1^-)$
2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^-, 0^-)$
1	$(2^+, -1^+)$ $(1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(2^-, -1^-)$ $(1^-, 0^-)$
0	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$
−1	$(1^+, -2^+)$ $(0^+, -1^+)$	$(1^+, -2^-)$ $(1^-, -2^+)$ $(0^+, -1^-)$ $(0^-, -1^+)$	$(1^-, -2^-)$ $(0^-, -1^-)$
−2	$(0^+, -2^+)$	$(0^+, -2^-)$ $(0^-, -2^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(0^-, -2^-)$
−3	$(-1^+, -2^+)$	$(-1^+, -2^-)$ $(-1^-, -2^+)$	$(-1^-, -2^-)$
4		$(-2^+, -2^-)$	

- $M_L = 4,\ M_S = 0 \rightarrow L = 4, S = 0$ ($M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$; $M_S = 0$)

  $(2L+1)(2S+1)$

  $^1G \rightarrow$ 9 microstates

- $M_L = 3,\ M_S = 1 \rightarrow L = 3, S = 1$ ($M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$; $M_S = 1, 0, -1$)

  $^3F \rightarrow$ 21 microstates

- $M_L = 2,\ M_S = 0 \rightarrow L = 2, S = 0$ ($M_L = 2, 1, 0, -1, -2$; $M_S = 0$)

  $^1D \rightarrow$ 5 microstates

- $M_L = 1,\ M_S = 1 \rightarrow L = 1, S = 1$ ($M_L = 1, 0, -1$; $M_S = 1, 0, -1$)

  $^3P \rightarrow$ 9 microstates

- $M_L = 0,\ M_S = 0 \rightarrow L = 0, S = 0$ ($M_L = 0$; $M_S = 0$)

  $^1S \rightarrow$ 1 microstate

$\therefore$ Terms $^1G,\ ^3F,\ ^1D,\ ^3P,\ ^1S$

ground term ^3F ($S\uparrow, L\uparrow$)

(b) p^1d^1 (10)

$l_1 = 1 \quad s_1 = \frac{1}{2}$

$l_2 = 2 \quad s_2 = \frac{1}{2}$

$L = |l_1 + l_2| \cdots |l_1 - l_2|$

$S = |s_1 + s_2| \cdots |s_1 - s_2|$

$\therefore L = 3, 2, 1$

$S = 1, 0$

$\therefore$ Terms

$^3F \rightarrow$ ground term

^3D

^3P

^1F

^1D

^1P

3 (a) d^5 (5)

d orbital

↑ ↑ ↑ ↑ ↑

m_l: 2 1 0 −1 2

$S = \frac{5}{2}$ $L = 0$ $\therefore$ $^6S_{\frac{5}{2}}$

(b) s^1d^3 (5)

s orbital d orbital

↑ ↑↑↑ − −

m_l 0 2 1 0 −1 −2

$S = 2$ $L = 3$

^5F

$^5F_5$ $^5F_4$ $^5F_3$ $^5F_2$ $^5F_1$ ← Ground term

less than half-filled

(c) d^7 (5)

d orbital

↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑

m_l 2 1 0 −1 −2

$S = \frac{3}{2}$ $L = 3$

^4F

$^4F_{9/2}$ $^4F_{7/2}$ $^4F_{5/2}$ $^4F_{3/2}$

Ground Term

more than half-filled

(d) d^1 (5)

d-orbital

↑ − − − −

m_l 2 1 0 −1 −2

$S = \frac{1}{2}$ $L = 2$

^2D

$^2D_{5/2}$ $^2D_{3/2}$ → Ground Term

4. (a) (5)

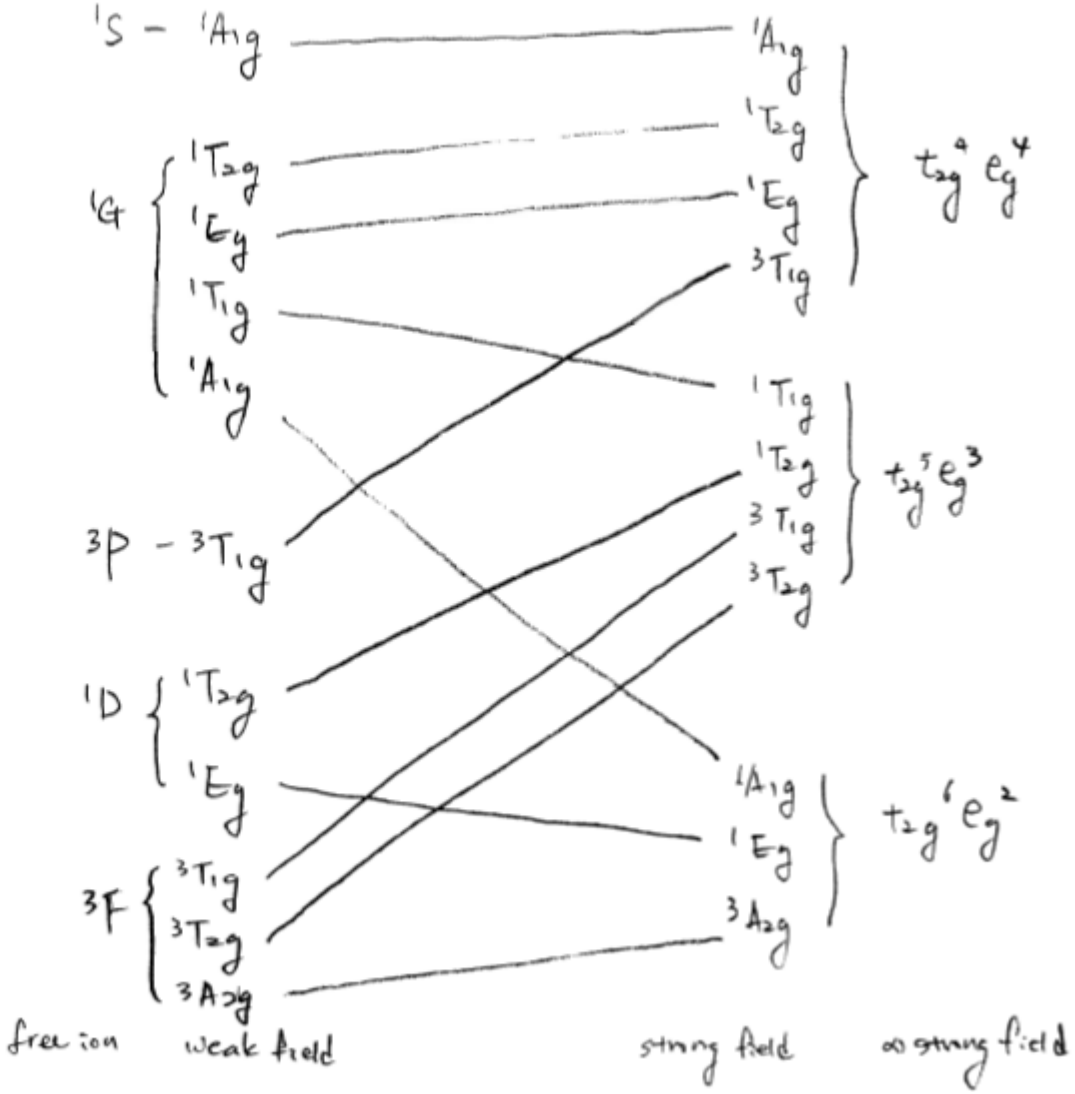
$^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$

(b) (10)

term	L	S	# of microstates (= (2L+1)(2S+1))
^3F	3	1	21
^1D	2	0	5
^3P	1	1	9
^1G	4	0	9
^1S	0	0	1

(c) (20)

d^8 correlation diagram

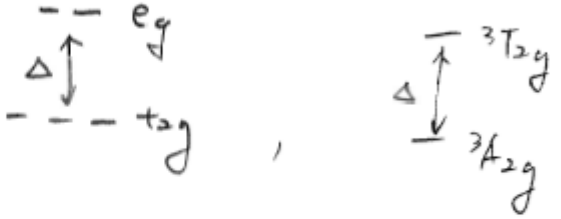


(d) (5) $^3A_{2g}$, $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}(F)$, $^3T_{1g}(P)$

(e) (5)

$[Ni(en)_3]^{2+}$	11200 cm^{-1}	18350 cm^{-1}	29000 cm^{-1}
$[NiBr_2]^{2+}$	6800 cm^{-1}	11800 cm^{-1}	20600 cm^{-1}
	ν_1	ν_2	ν_3
	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

(f) (5)



(g) $[Ni(en)_3]^{2+}$ (10)

$\therefore \nu_2/\nu_1 = \frac{18350\ cm^{-1}}{11200\ cm^{-1}} = 1.64$

$\nu_3/\nu_1 = \frac{29000\ cm^{-1}}{11200\ cm^{-1}} = 2.60$

Spread sheet : $\Delta/B = 10.60$

$\Delta = E(^3T_{2g}) - E(^3A_{2g}) = 10.60\,B = \nu_1 = 11200\ cm^{-1}$

$\therefore \Delta = 11200\ cm^{-1}$

$B = 1057\ cm^{-1}$

(h) $[NiBr_2]$ (10)

$\nu_2/\nu_1 = \frac{11800\ cm^{-1}}{6800\ cm^{-1}} = 1.74$

$\nu_3/\nu_1 = \frac{20600\ cm^{-1}}{6800\ cm^{-1}} = 3.03$

Spread sheet : $\Delta/B = 5.00$

$\Delta = E(^3T_{2g}) - E(^3A_{2g}) = 5.00\,B = \nu_1 = 6800\ cm^{-1}$

$\therefore \Delta = 6800\ cm^{-1}$

$B = 1360\ cm^{-1}$

(i) Br^- 는 σ-donor 와 π-donor ligand로 작용

(10) en 은 σ-donor로 작용.

따라서 Δ ($t_{2g} \leftrightarrow e_g$) 가 Br^- ligand 의 경우에 더 작다

(Spectrochemical series 가 낮다.)

(j) Br^- 가 π-donor로 작용하기 때문에 metal의 d-orbital 의

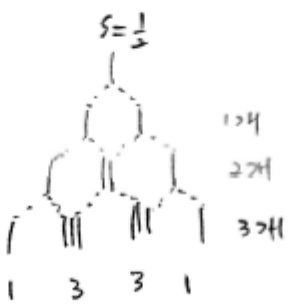
(10) 전자 밀도가 높아진다. 즉 전자간의 반발력(B)이 커지게 된다.

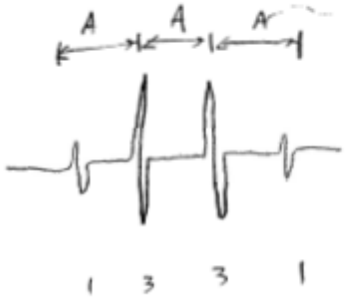
공유 결합성이 $Ni-Br^-$ 사이에 더 작다.

5

(20)

• CH_3 $S=\frac{1}{2}$ $H \rightarrow I=\frac{1}{2}$ (동등한 수소개수 3개)





hyperfine interaction

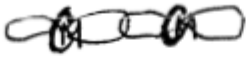
6. 주기율표

(30)

7. (a) (15)

i) δ - bond

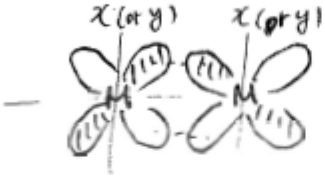
$dz^2 - dz^2$



z strong overlap

ii) π - bond

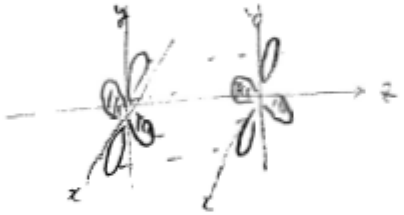
$d_{zz} \rightarrow dx_z, dyz - dyz$



good overlap

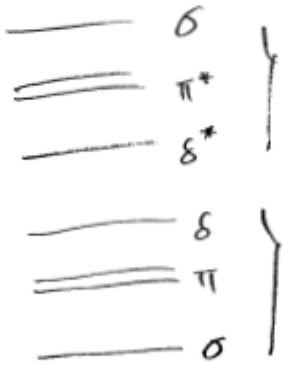
iii) δ - bond

$dxy - dxy$



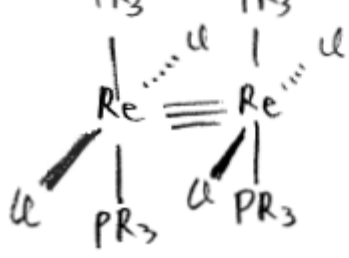
poor overlap

/ 8



/ 7

(b) (15)



$[Re\ Re]^{4+}$

$Re^{2+}\ \ Re^{2+}$

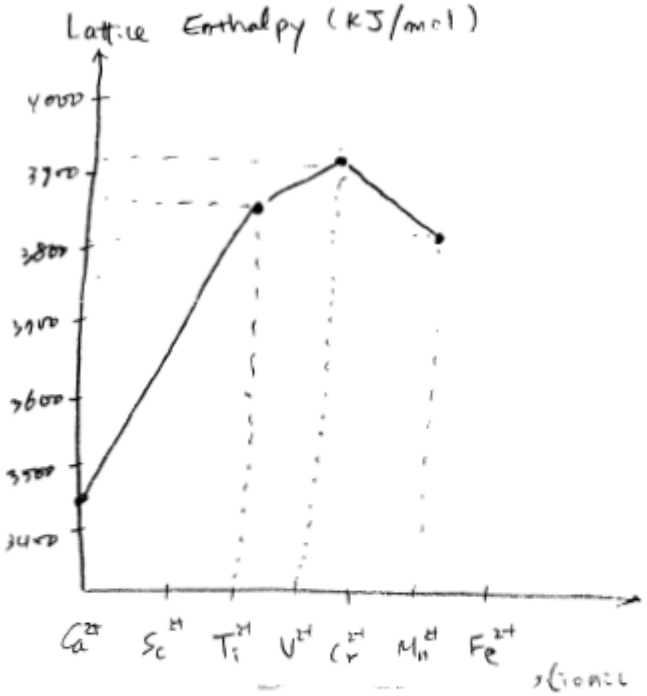
$d^5\ \ d^5$ /8

$\therefore \sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ / electron configuration

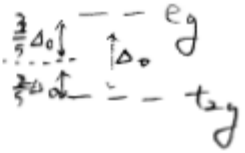
$\therefore$ B.O $= \frac{8-2}{2} = 3$ /7

8

30



금속산화물 ($M^{2+}O^{2-}$)에서 Lattice enthalpy는 주족에서 ionic radius가 감소할수록 커진다. 그런데 O_h 주변에 weak field ligand splitting diagram (고 high spin configuration)



M^{2+}	LFSE
Ca^{2+} d^0	0
Ti^{2+} d^2	$0.8\Delta_o$
V^{2+} d^3	$1.2\Delta_o$
Mn^{2+} d^5	$0\Delta_o$

이에서

- LFSE 때문에 TiO 와 VO 의 경우에 Lattice enthalpy가 MnO 보다 커진다.