

1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (30)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
13				
	K			
		Gallium		
77				
	Ac			
		Curium		

2. 25°C에서 물의 이온곱은 $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ 이다. 수용액 상에서의 어떤 산-염기반응의 예를 들고 산의 해리상수 K_a 와 그 짝염기의 해리상수 K_b 의 곱이 K_w 임을 보이라. ($K_a K_b = K_w$) (15)

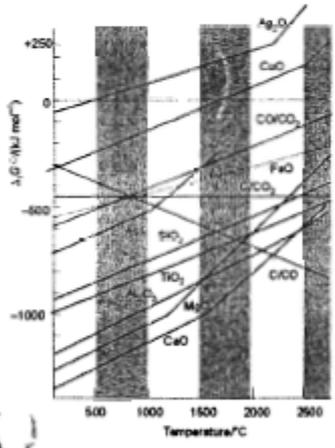
3. Amino acid의 하나인 Tyrosine의 pK_a 값은 $pK_{a1} = 2.2$, $pK_{a2} = 9.11$, $pK_{a3} = 10.07$ 이다. 수용액의 pH가 강산성에서 강염기성으로 변화함에 따른 Tyrosine의 구조를 그려라. (20)

4. 다음의 각 산들의 짝에서 더 강한 산은 어느 것인가? 선택에 대한 이유를 써라. (28)
 a) H_2SO_3 , H_2SO_4 b) $Fe(OH)_2^{2+}$, $Fe(OH)_3^{3+}$
 c) $Fe(OH)_2^{3+}$, $Al(OH)_3^{3+}$ d) BF_3 , BBr_3

5. DNA의 이중 나선을 풀어 DNA의 복제 (replication) 또는 RNA로의 전사 (transcription)를 가능하게 하여 주는 Zinc finger protein에는 두 가지 종류가 있다 그 중 하나는 활성자리인 Zn(II)이온의 ligand로 2개의 histidine (imidazole N donor)과 2개의 cysteine (RS⁻ donor)을 가지고 있고, 다른 하나는 ligand로 4개의 cysteine을 가지고 있다. (10)
 (a) Zn(II)는 산인가 염기인가?
 (b) Hard-Soft acid-base 개념으로 보았을 때 어느 Zn 이온이 hard인가? 그 이유는?

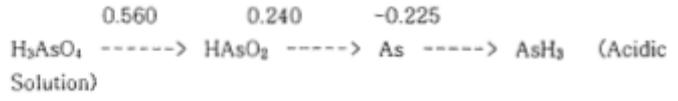
6. Halogen ion들은 Lewis의 염기로 작용한다. 그러나 Br_2 는 산으로 작용할 수 있는데, 예를 들어 Br_2 를 acetone에 녹이면 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 색을 띠게 된다. 그 이유를 MO diagram을 그리고 설명하여라. (색을 띠는 이유와 산인 이유) (30)

7. 다음의 Ellingham Diagram을 보고 답하라. (15)



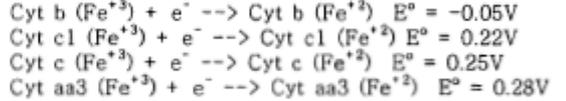
(a) MgO가 탄소에 의하여 Mg metal로 환원될 수 있는 최소의 온도는?
 (b) 그 온도 이상에서 벌어지는 산화, 환원 반쪽 반응과 전체 반응식을 써라.

8. 다음의 Latimer diagram을 보고 답하라. (33)

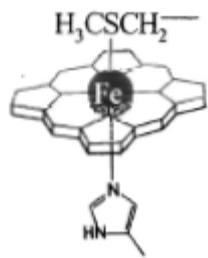


(a) 각 화합물에서 As의 산화수는?
 (b) $H_3AsO_4 \rightarrow HAsO_2$ 의 균형 잡힌 환원 반쪽반응식을 써라.
 (c) $H_3AsO_4 \rightarrow As$ 의 표준환원전위는?
 (d) Frost diagram을 그려라.

9. 전자전이 단백질 (electron transfer protein)인 Cytochrome에는 여러 가지종류가 있고 그 전자전이는 heme에 있는 Fe ion에 의하여 일어난다. 각 protein에서의 환원 전위는 pH=7에서 다음과 같다. (10)

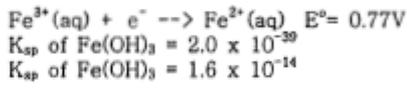


(a) 이 단백질들 사이에서 전자 전이가 일어나는 순서를 써라. (전자가 흐르는 순서)
 (b) Cyt c의 heme은 다음과 같은 구조를 가지고 있다. 여기에서 Fe는 ligand의 변화없이 1-electron oxidation-reduction의 가역 반응을 할 수 있다.



다른 Cytochrome 들도 비슷한 heme 구조를 가지고 있다. 전자 전이가 inner- 또는 outer-sphere transfer중 어느 mechanism을 따르겠는가? 그 이유는.

10. (a) 다음의 Data를 바탕으로 Fe에 대한 Pourbaix diagram을 그려라. (어떤 화학종이 10⁻²⁰M 이상이면 주로 존재하는 종으로 생각하여라.) (35)



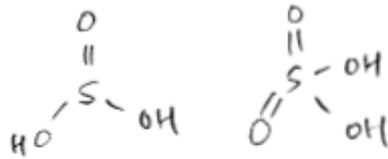
(b) 바닷물은 그 성분들의 작용에 의해 대략 pH=8정도이고 그 성분들의 환원 전위는 그 pH에서 대략 0.5V라고 할 수 있다. (a)의 Pourbaix diagram으로부터 알 수 있는 사항들을 써라.

11. 다음 착물을 그리고 어느 것이 optically active한지 밝혀라. (32)
 a) *trans*-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride
 b) potassium *cis*-dibromobis(acetylacetonato)chromate(III)
 c) *fac*-tricarbonyl-tris(trifluorophosphine)molybdenum(0)
 d) tetraamminechromium(III)-*μ*-oxo-*μ*-methoxo-bis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride

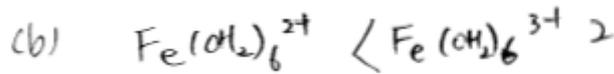
12. $Fe(CO)_5$ 의 crystal structure를 보면 D_{3h} point group을 가짐을 알 수 있다. (25)
 (a) 구조를 그려라.
 (b) (a)의 구조에서 axial CO ligand와 equatorial CO ligand의 Fe-C 거리가 다르다. 이 구조가 만일 용액 상에서도 유지된다면 ¹³C NMR 실험을 하면 몇 개의 ¹³C peak가 있겠는가?
 (c) 실제로 ¹³C NMR 실험을 하면 1개의 ¹³C peak가 보인다. 그 이유는?
 (d) (c)의 현상에 대한 명칭이 있다. 그 명칭은?

4 (8)

2



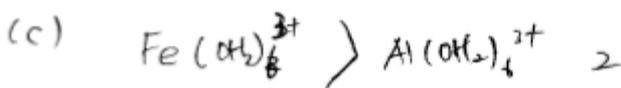
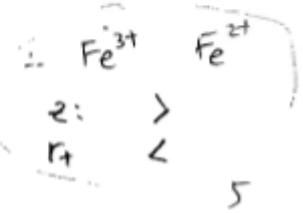
the more oxo, the more acidic
(Pauling's rule)
5



$$\xi = \frac{z^2}{r_+ + d} \uparrow, \quad K_a \uparrow, \quad \text{acidity} \uparrow$$

electrostatic factor

↑ cation radius ↑ water diameter



Fe-O bond > Al-O bond
higher covalency > ionic character
(more explanation needed)
5



Empty B2p orbitals can form π-bond with Xp orbitals
F can form stronger π-bond than Br. Therefore, when
(smaller size of F)
amine attack the Lewis acid site of B, π-bond of BF_3 is
more difficult to be broken than that of BBr_3

5

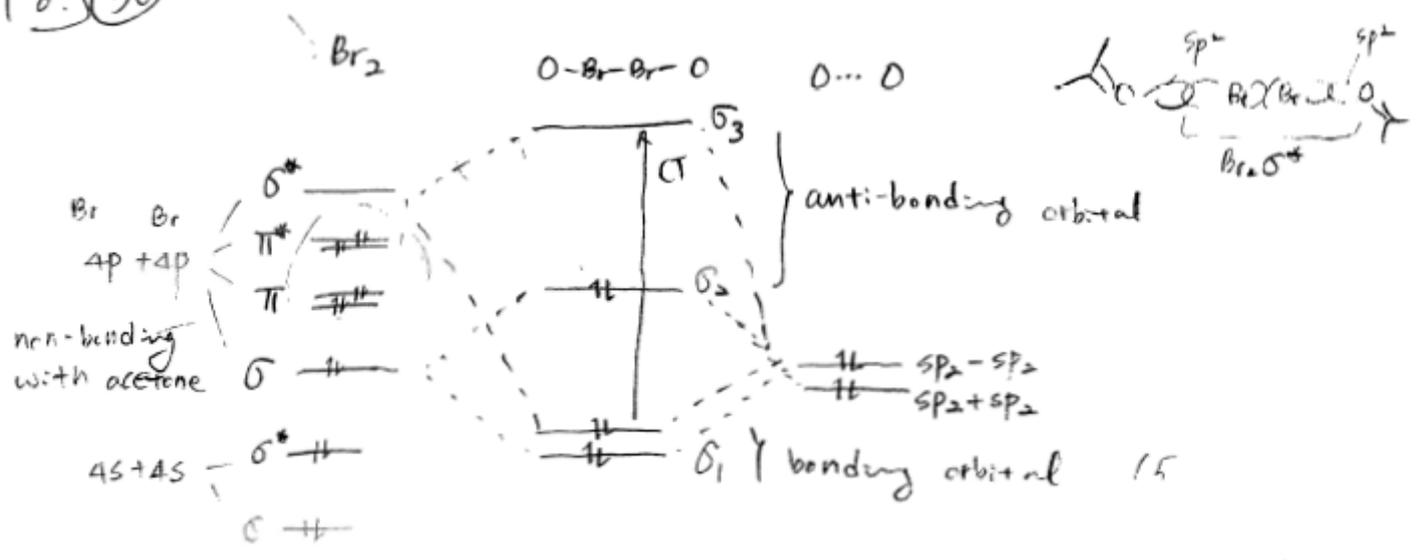
5. 10

(a) 산 5

(b) 2N과 2S ligand를 가지는 Zn(II) 5

N is harder base than S

6. 30



산인 이유: bonding orbital인 σ_1 은 e^- pair donor인 oxygen의 sp_2 orbital과 energy level이 비슷하여 oxygen orbital의 영향은 많이 받는다. 따라서 σ_1 에 있는 전자는 oxygen으로 부터 왔다라 할 수 있으므로 Br_2 은 전자를 받아서 산(acid)이다

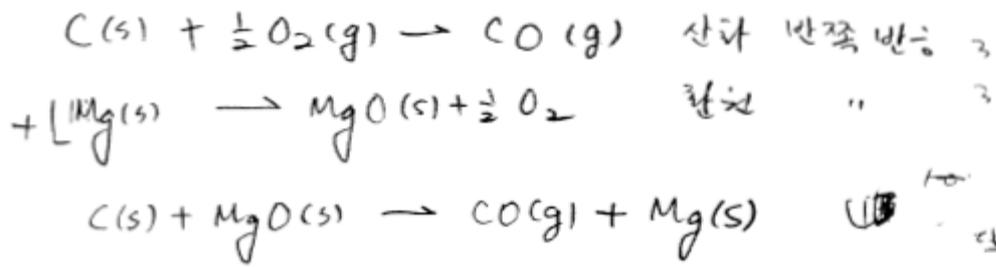
산인 이유: σ_1 orbital에 있는 전자가 σ_3 로 더 끌려갈 수 있다. (σ_3 orbital은 Br_2 orbital의 영향은 많이 받기므로 $\sigma_1 \rightarrow \sigma_3$ 은 charge transfer)

U

7 (15)

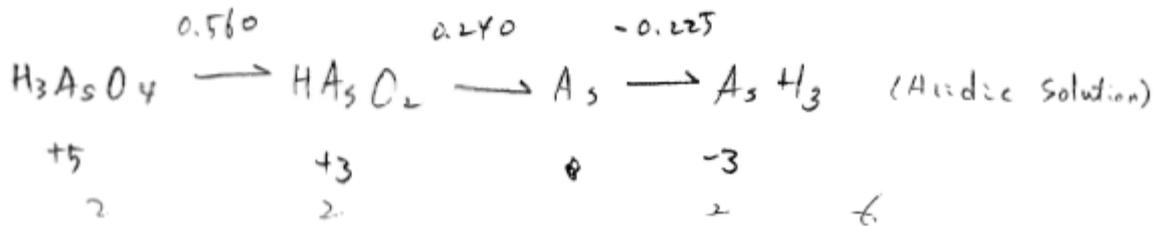
(a) ~ 1900°C 5

(b)



18
8 (33)

(a) 6



(b) 6

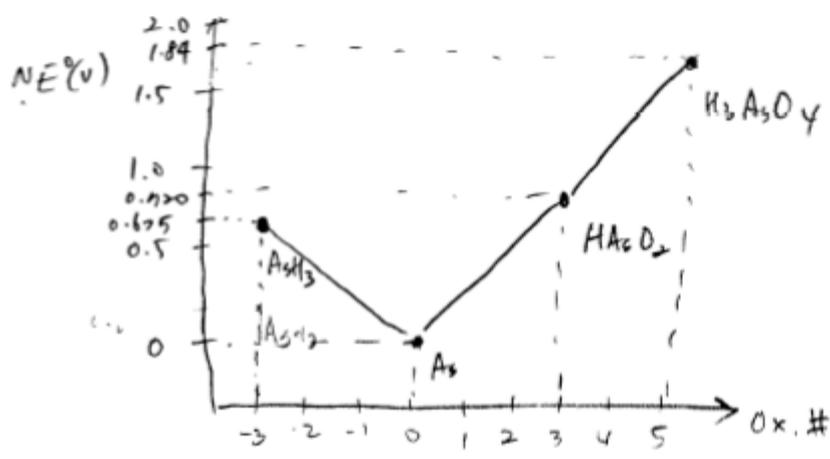


(c) 6

$$\begin{aligned}
 E^\ominus &= \frac{V_1 \times E^\ominus(As(s) \rightarrow As^{3+}) + V_2 \times E^\ominus(As(s) \rightarrow As^{5+})}{V_1 + V_2} \\
 &= \frac{2 \times 0.560V + 3 \times 0.240V}{5} = 0.368V
 \end{aligned}$$

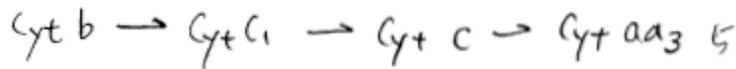
(d) 15

$H_3AsO_4 \rightarrow As$	$E^\ominus = 0.368V$	NE^\ominus	
		1.84V	(산화)
$HAsO_2 \rightarrow As$	$E^\ominus = 0.240V$	0.720V	(환원)
$AsH_3 \rightarrow As$	$E^\ominus = -0.225V$	-0.675V	(산화)



U

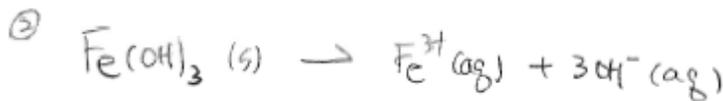
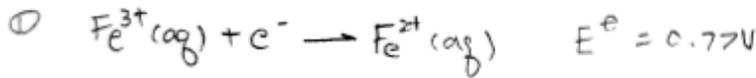
9 10 (a)



(b) . outer-sphere electron transfer. 5

1 산화-환원 반응이 active site 인 heme group 에
 관여할 수 있음 이므로 heme 라 heme 에 속하는 원자나
 N - ligand 가 관여하게 이렇다. 따라서 inner-sphere
 transfer 가 아니라서 옳고 outer-sphere transfer 가 옳어 보인다

10 35 (a)



$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3$

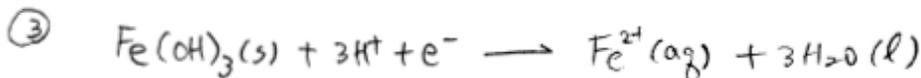
$[Fe^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^{-}]^3} = K_{sp} \cdot \left(\frac{[H_3O^{+}]}{K_w}\right)^3 > 10^{-5} M$

$\therefore [H_3O^{+}]^3 > \frac{10^{-5} \cdot K_w^3}{K_{sp}}$

$\therefore 3 \log [H_3O^{+}] > -5 + 3 \log K_w - \log K_{sp}$

$\therefore pH < -\frac{1}{3} (-5 + 3 \times (-14) - \log(2.0 \times 10^{-39})) = 2.78$

$\therefore pH < 2.78$ 일 때 $Fe^{3+}(aq)$ dominant to $Fe(OH)_3$



$E = E^{\circ} - \frac{RT}{VF} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[H^{+}]^3} \quad v=1$

$= E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [Fe^{2+}] - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[H^{+}]^3}$

$= E^{\circ} - 0.059 \log [Fe^{2+}] - 3 \times 0.059 pH (V)$

$= E^{\circ} + 0.296 - 0.177V \times pH$



$$K_{sp} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 =$$

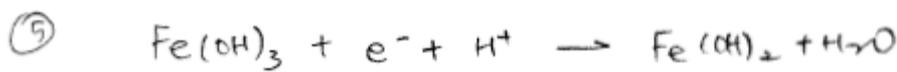
$$[\text{Fe}^{2+}] = K_{sp} \cdot \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K_w}\right)^2 > 10^{-5} \text{ M}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > \frac{10^{-5} \cdot K_w^2}{K_{sp}}$$

$$\therefore 2 \log[\text{H}_3\text{O}^+] > -5 + 2 \log K_w - \log K_{sp}$$

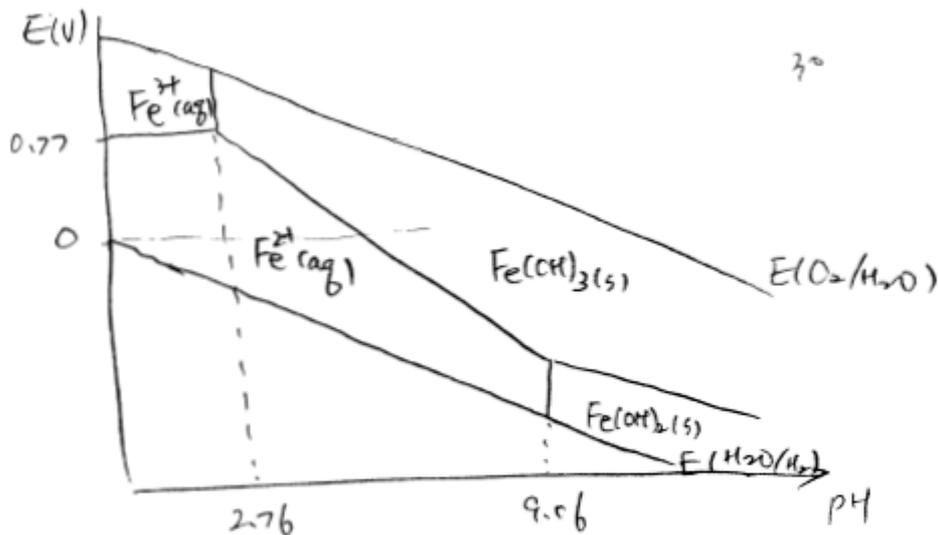
$$\therefore \text{pH} < -\frac{1}{2}(-5 + 2 \times (-14) - \log(1.1 \times 10^{-14})) = 9.06$$

$$\therefore \text{pH} < 9.06 \text{ m/m} \quad \text{Fe}^{2+} \text{ dominant}$$



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{VF} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \nu=1$$

$$= E^\ominus - 0.059 \text{ pH (V)}$$



(b) 바닷물에서 $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$ 이 형태로 존재한다
 (pH=8, E=0.5V) 5

