

1. (48점) 다음표의 빈칸을 채우시오. [답지에 다음의 표를 그리고 답을 써라. 주어진 정보에는 동그라미로 표시]

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
4				
	Co			
		Rhenium		
79				
	Sb			
		Bohrium		

2. (180점) 어떤 cobalt 착물을 합성하는 과정에서 A, B, C 세 가지 화합물을 얻었다. 그 화학식을 element analysis를 통하여 알아보니 A는 $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, B는 $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$, C는 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 였다. 또한 SQUID를 사용하여 각 착물의 자기적 성질을 알아보았더니 A는 paramagnetic하고 B와 C는 diamagnetic 하였다. [Tanabe-Sugano diagram 참조, (a), (b)중 하나 라도 틀리면 (c)~(k)는 무조건 0점. (a)는 5점, (b)는 10점을 주고 답을 살 수 있다.]

(a) 각각의 착물에 대하여 Co의 산화수와 d-orbital에 있는 전자의 개수를 써라.

(b) 각각의 착물에 대하여 high spin 상태에 있는지 low spin 상태에 있는지를 밝히고 spin quantum number (S)를 써라.

(c) 각각의 착물이 octahedral structure를 가진다고 할 때, CFSE를 구하여라. (단위: Δ_o)

(d) 각각의 착물에 대하여 effective magnetic moment (μ_{eff})를 구하여라. (단위: Bore magneton, μ_B)

(e) 각각의 착물에 대하여 ground state term을 구하여라.

(f) 각각의 착물에 대하여 spin allowed transition (1 electron transition만)은 어떤 것인가?

(g) 위의 (f)에 쓴 모든 state들에 대한 electron configuration을 쓰고 ($t_{2g}^x e_g^y$ 의 형태) (f)에서 각 착물에 대하여 Δ_o 에 해당하는 transition을 밝혀라.

(h) 착물 C의 Δ_o 는 29000cm^{-1} 이다. (f)의 각 transition에 대하여 transition 에너지 (즉 state들 사이의 에너지 차이)가 29000cm^{-1} 보다 '크다', '작다', '같다', '알 수 없다' 중에서 선택하여라. 각 선택에 대하여 그 이유를 써라. (현재 시험지에 나와 있는 정보와 여러분의 지식을 바탕으로 하여)

(i) 착물 B와 C에서 흡광계수가 더 큰 것은 어느 것 인가? 그 이유는?

(j) free Co^{n+} ion (n은 위 착물들의 산화수)의 ground-state term은? 또한 이 term에서의 microstate의 수가 몇 개인가?

(k) (j)의 ground-state term은 착물 A에서 어떤 electronic state들로 갈라지는가? 또한 microstate의 수가 (h)와 일치함을 보여라.

(l) 각 착물의 nomenclature를 써라.

3. (85점) 문제 2의 착물 A와 착물 C에 대하여 A는 paramagnetic하고 C는 diamagnetic 한 이유를 ligand field theory를 이용하여 다음의 순서로 설명하여라. 즉, Δ_o 의 크기가 ligand에 따라 차이가 나는 이유를 설명하여라. [SALC 참조. (a)가 틀리면 그 이후는 무조건 0 점. (a)의 답을 5점으로 살 수 있다.]

(a) A의 ligand와 C의 ligand 중에서 하나는 σ -donor ligand (이 착물을 X라 하자) 이고 하나는 σ -donor 및 π -donor ligand (이 착물을 Y라 하자) 로 작용한다. 각각 어느 것인가?

(b) Co^{n+} 의 3d, 4s, 4p orbital들의 symmetry type은?

(c) 착물 X에서 ligand의 σ -donor orbital (6개) 들의 symmetry type은?

(d) 착물 X의 MO diagram을 (중앙) 그려라. ligand의 σ -donor

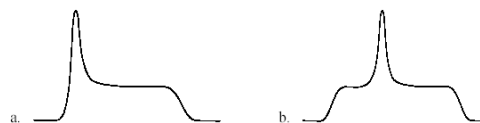
orbital들과 (오른쪽) 과 Co^{n+} 의 3d, 4s, 4p orbital들도 (왼쪽) 표시하라. orbital 이름을 정확히 써라. X의 MO와 ligand, Co^{n+} 의 orbital 사이의 correlation을 정확히 표시하라. X의 MO diagram에 Δ_o 를 표시하여라.

(e) 착물 Y에서 ligand의 π -donor orbital (12개)의 symmetry type은?

(f) 착물 X의 MO diagram을 (왼쪽) 바탕으로 하여 착물 Y의 MO diagram을 (중앙) 그려라. ligand의 π -donor orbital (오른쪽)을 표시하라. Y의 MO diagram은 X의 frontier orbital과 ligand의 orbital이 만나서 형성되는 MO만 그려라. Orbital들 사이의 correlation을 정확히 표시하라. Y의 MO diagram에 Δ_o 를 표시하여라.

(g) A는 paramagnetic하고 C는 diamagnetic 한 이유를 설명하여라.

4. (20점) Paramagnetic한 두 시료에 대하여 EPR 실험을 하여 spectrum (가로축은 자장의 세기)을 얻었다. 그런데 data조작의 실수로 자장에 대하여 적분을 하여 spectrum이 아래의 모양으로 바뀌었다. (absorption-mode lineshape). 처음 얻은 EPR spectrum의 모양 (derivative-mode lineshape)은?



5. (30점) $[\text{CH}_2\text{D}]^\bullet$ 의 derivative mode EPR spectrum을 다음의 각 경우에 대하여 그려라. (H: $I=1/2$, D: $I=1$) (Line들의 intensity의 비, A_H , A_D 를 표시할것) (A는 hyperfine coupling constant를 의미한다.)

(a) $A_H \gg A_D$

(b) $A_D \gg A_H$

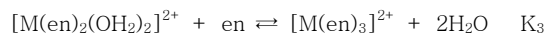
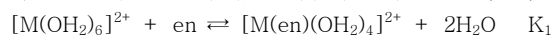
6. (30점) Tetrahedral 구조인 $[\text{MnO}_4]^-$ 착물의 수용액은 자주색이다. 색을 보이는 electronic transition의 성격에 대하여 $[\text{MnO}_4]^-$ 의 MO diagram을 그리고 설명하여라.

7. (20점) 다음의 전자배치에서 ground-state에서의 S, L 값 그리고 term symbol은 (J 불포함)?

(a) d^5 (b) $s^1 d^3$ (c) d^7 (d) d^1

* 8, 9번 문제중 하나만 선택하여 답하라.

8. (35점) Ethylenediamine (en) 과 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 사이에서 일어나는 반응의 평형상수 값은 다음과 같다. (M=Co, Ni, Cu)



ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co^{2+}	5.89	4.83	3.10
Ni^{2+}	7.52	6.28	4.26
Cu^{2+}	10.55	9.05	-1.0

(a) Co^{2+} 와 Ni^{2+} 에서 $K_1 > K_2 > K_3$ 인 이유를 설명하여라.

(b) K_1 과 K_2 에서 $K(\text{Co}^{2+}) < K(\text{Ni}^{2+}) < K(\text{Cu}^{2+})$ 인 이유를 설명하여라.

(c) $K_3(\text{Cu}^{2+}) < K_3(\text{Co}^{2+}) < K_3(\text{Ni}^{2+})$ 인 이유를 설명하여라.

9. (30점) 지난 1년 (또는 1 학기) 동안의 무기화학 강의에서 좋은 점, 나쁜 점, 개선하여야 할 점 등 감상을 써라. [한 줄에 20자를 기본으로 하여 5점/줄, 최고 30점]

수고하셨습니다. 시험성적 및 공지 사항은 저의 web site인 <http://bh.knu.ac.kr/~leehi>에 되도록 빠른 기간 내에 공고하겠습니다.