

- 시험시간: 8:00 ~ 10:00 (2 시간) 302 만지
- 표가 있는 문제는 반드시 표를 그리고 답을 할 것. (그리지 않을 경우 0 점)

1. 음표의 빈칸을 채우시오. (48)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
29				
	Ru			
		Ytterbium		
76				
	Sg			
		Bohrium		

2. 다음 원자 혹은 이온의 기저상태 (ground state) term symbol을 적어라. (J 불포함) (24)

원자번호	원소기호	전자배치	Ground State Term Symbol
29	XXXXXXXXXXXXXX		
XXXX	Ru ²⁺	XXXX	
XXXXXXXXXXXXXX		s ¹ p ¹	
76	XXXXXXXXXXXXXX		
XXXX	Sg	XXXX	
XXXXXXXXXXXXXX		d ⁷	

3. 다음의 전이금속 이온들에 대하여 ground state term 들을 써라. 3x17 = (51)

		Free Ions	Octahedral Complexes	Tetrahedral Complexes
	Cu ²⁺	² D	² E _g	² T ₂
(a)	V ³⁺			
(b)	Cr ³⁺			
(c)	Mn ²⁺		high-spin low-spin	
(d)	Fe ²⁺			
(e)	Ni ²⁺			

4. Ti(II) 화합물은 그리 많이 합성되지도 않았고 UV/VIS 흡수 분광법 (optical spectroscopy)을 사용하여 많이 연구되지도 않았다. 그러나 TiCl₂를 molten aluminum chloride에 녹이면 6배위 octahedral의 TiCl₆⁴⁻가 형성되는 것으로 생각되고 있다. 이 때 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 얻으면 $\nu_1=7600\text{ cm}^{-1}$ 와 $\nu_2=14500\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 흡수선이 보인다. (36)

(a) 주어진 Tanabe-Sugano diagram을 보고 ν_1 , ν_2 는 어떤 전이에 대한 것인지 써라.

(b) TiCl₆⁴⁻에 대하여 Δ_0 와 B 값을 구하라.

(c) Ti²⁺ free ion의 B 값은 718 cm^{-1} 이다. Nephelauxetic parameter를 구하고 Ti²⁺ free ion의 B값과 TiCl₆⁴⁻에 대한 B 값이 다른 이유를 설명하여라.

(d) 위에서 사용한 Tanabe-Sugano diagram에 나와 있는 ³T_{1g}(F), ³T_{2g}, ³A_{2g}, ³T_{1g}(P) 는 electron configuration (전자

배치) 이 각각 t_{2g}², t_{2g}¹e_g¹, e_g², t_{2g}¹e_g¹ 이다. 이를 바탕으로 full Orgel Diagram을 가능한한 정확히, 자세히 그려라.

5. 조성식이 [Mo₂(SO₄)₄]⁴⁺ 인 착물이 있다. 이 착물은 Mo-Mo 사이에 공유결합을 가지고 있고 D_{2h} 점군 (point group) 에 속한다. (45)

(a) 이 착물을 그려라.

(b) Mo 이온의 산화수는?

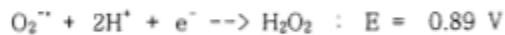
(c) Mo-Mo 사이의 공유 결합은 d-orbital 들끼리의 중첩에 의하여 형성된다. d-orbital 들끼리의 중첩에 의하여 형성되는 MO (molecular Orbital) 들의 모양을 그려라. (orbital 이름도 붙여라.)

(d) (c)의 MO 들의 에너지 준위도를 그려라.

(e) (d)를 바탕으로 d 전자의 MO 전자배치를 써라.

(f) Mo-Mo 공유결합의 결합 차수는?

6. 세포 속에서 생성되는 superoxide anion radical (O₂⁻) 은 독성이 강한 물질로서 세포를 손상시킨다. 다음은 O₂⁻ 와 관련된 환원 전위 (pH = 7 에서) 를 나타낸다. (53)

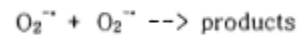


(a) 위의 두 반쪽 반응이 짝을 이루면 어떤 반응이 일어날지를 예측하고 pH = 7 에서 그 기전력을 구하라. 이 자발적 반응의 평형 상수는 (25°C 에서) ?

(b) 이러한 산화-환원 반응을 무엇이라고 이름 하는가?

(c) 즉, (a)의 반응은 간단히 줄여서 말하면 2개의 O₂⁻ 가 만나서 생성물을 만드는 과정이다. 그러나 기전력으로 보았을 때는 충분히 빨리 반응이 일어날 것으로 예상되나 실제로는 더디게 일어난다. 왜 그러한가 생각해 보아라.

(d) 만일 (a)의 반응이 2차 반응으로 일어나고



이 때 속도 상수 (k) 가 $4 \times 10^5\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 라고 하면 실제 세포 속에서 O₂⁻ 의 반감기는? (세포속에서 O₂⁻ 의 농도는 300 pM 이다.)

(e) (d)의 시간은 충분히 길어서 그 동안 O₂⁻ 는 세포를 손상시킬 수 있고 매우 위험하다. 따라서 세포는 (a)의 반응을 훨씬 더 빨리 일으켜야만 한다. 실제로 세포는 Cu²⁺와 같은 전이금속 이온을 이용하여 (a)의 반응을 빠른 속도로 일으켜서 세포를 보호 한다. 다음의 환원 반응을 생각해 보자.



Cu²⁺ 가 있음으로써 왜 더 빨리 (a)의 반응이 일어날 수 있고 Cu²⁺ 가 하는 역할이 무엇인지를 설명하여라. (힌트: 처음에 존재하는 것이 Cu⁺ 라고 하여도 결론은 마찬가지이다.)

* 세포에서 (e)의 역할을 담당하는 효소를 superoxide dismutase (SOD)라고 한다.

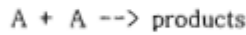
7. 문제 6의 산소화합물 (O₂⁻, H₂O₂, O₂) 들에 대하여 pH=7 에서의 Latimer diagram 과 Frost diagram을 그려라. (24)

20

8. Ruby 보석은 alumina (Al_2O_3)의 Al^{3+} 자리에 Cr^{3+} 가 결점으로 들어가 있는 광물이다. Ruby를 보면 빨간색으로 보이는데 이는 보라색과 녹색을 흡수하여 그 보색으로 나타난 것이다. 그런데 자세히 보면 Ruby 보석 속에서 빨간색의 빛이 나오는 것을 볼 수 있다. 주어진 Tanabe-Sugano diagram을 참고하여 이러한 현상에 대하여 자세히 설명하라.

• 여러 가지 상수

- 기체상수: $R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol} = 8.314 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$
- Faraday constant : $F = 96485 \text{ C}/\text{mol}$
- $1\text{J} = 1\text{C}\times 1\text{V}$
- rate equation of second-order reaction



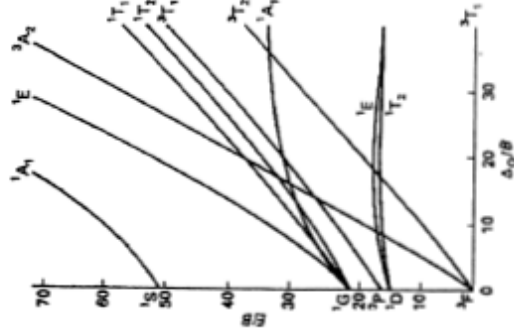
$$1/[A] = kt + 1/[A]_0$$

• 점수와 학점은 web에 공고될 것 입니다.

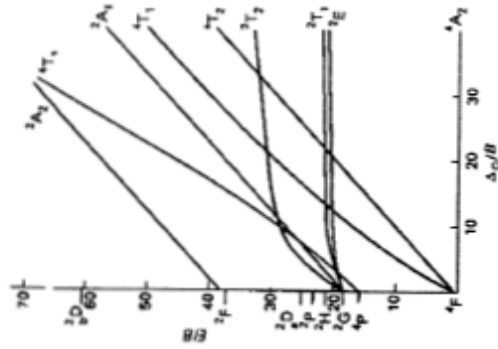
○

○

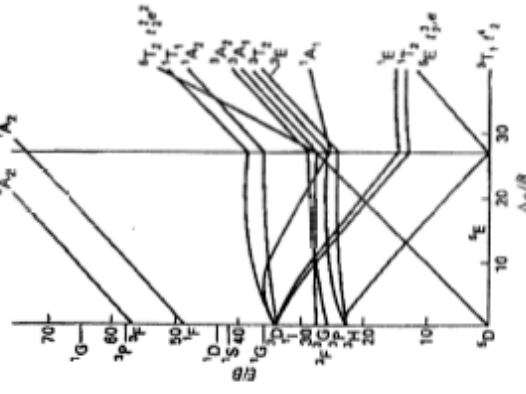
1. d^3 with $C=4.58$



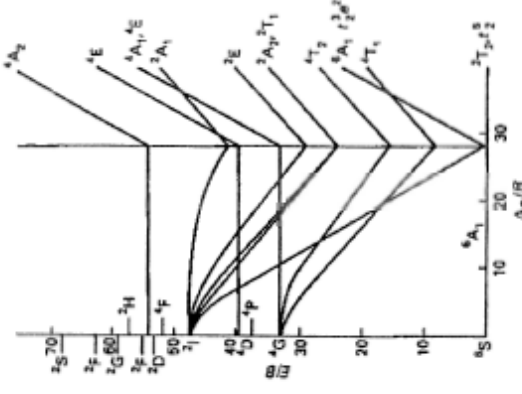
2. d^3 with $C=4.58$



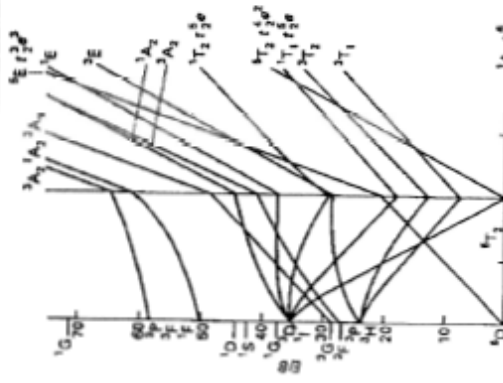
3. d^4 with $C=4.61B$



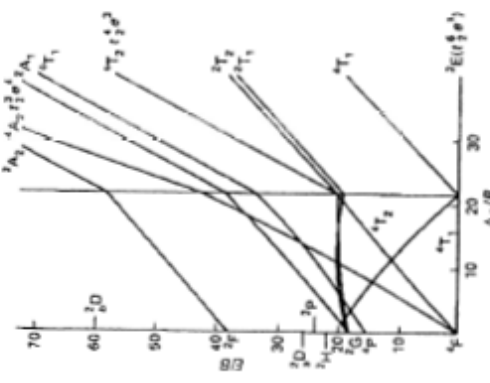
4. d^4 with $C=4.477B$



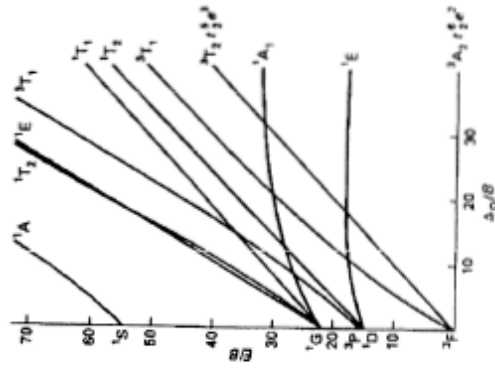
5. d^4 with $C=4.8B$



6. d^7 with $C=4.633B$



7. d^7 with $C=4.709B$



1

$2 \times 24 = (48)$

원자번호	원소기호	이름	족	주기
(29)	Cu	Copper	11 (IB)	4
44	(Ru)	Ruthenium	8 (VIII B)	5
70	Yb	(Ytterbium)	Lanthanide	6
(76)	Os	Osmium	8 (VIII B)	6
106	(Sg)	Seaborgium	6 (VI B)	7
107	Bh	(Bohrium)	7 (VII B)	7

2

ground state term symbol

$4 \times 6 = (24)$

원자번호	원소기호	전자배치	Ground state term symbol
29			2S
	Ru^{2+}		5D
		$s^1 p^1$	3P
76			5D
	Sg		2D
		d^7	4F

- ()
- 29: Cu: $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ $\uparrow s \therefore s = \frac{1}{2}, L = 0 \rightarrow ^2S$
 - Ru^{2+} : $[Kr] 4d^6$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow d \therefore s = 2, L = 2 \rightarrow ^5D$
 - $s^1 p^1$: $s \uparrow p \uparrow$ $\therefore s = 1, L = 1 \rightarrow ^3P$
 - 76: Os: $[Xe] 4f^{14} 5d^6 6s^2$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow d \therefore s = 2, L = 2 \rightarrow ^5D$
 - Sg : $[Rn] 5f^{14} 6d^1 7s^2$ $\uparrow - - - d \therefore s = \frac{1}{2}, L = 2 \rightarrow ^2D$

2
0
-2

3

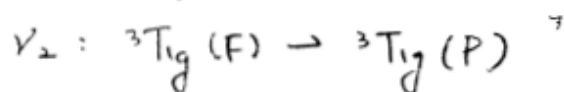
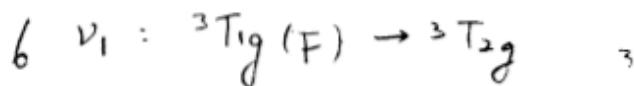
$\times 17 = 51$

	free ion	O_h complex	T_d complex
	Cu^{2+} 2D	2E_g	2T_2 (d^9)
(a)	V^{3+} 3F	$^3T_{1g}$	3A_2 (d^2)
(b)	Cr^{3+} 4F	$^4A_{2g}$	4T_1 (d^3)
(c)	Mn^{2+} 6S	high-spin low-spin	6A_1 (d^5)
(d)	Fe^{2+} 5D	$^6A_{1g}$ $^5T_{2g}$	5E (d^6)
(e)	Ni^{2+} 3F	$^3A_{2g}$	3T_1 (d^8)

4 $Ti^{2+} (d^2)$, $\nu_1 = 7600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 14500 \text{ cm}^{-1}$

3

(a)



(b) $\nu_1/\nu_2 = 1.91$

10

Tanabe-Sugano diagram에서 $\Delta_0/B = 16.7$

For ν_2 , $E/B = 28 = 14500 \text{ cm}^{-1}$

$\therefore B = 518 \text{ cm}^{-1}$

$\therefore \Delta_0 = 16.7 \times 518 \text{ cm}^{-1} = 8651 \text{ cm}^{-1}$

(c)

5 $\beta = \frac{b(\text{complex})}{B(\text{free ion})} = \frac{518 \text{ cm}^{-1}}{718 \text{ cm}^{-1}} = 0.72$

- Free ion 이라는 d 전자가 금속 이온에만 있으나 착물의 경우 이온 리간드 이온 비편재 (delocalization) 되어 전자간의 반발력이 줄어들므로 B 값이 다르다

LFSE

(d) $E(t_{2g}^2, {}^3T_{1g}) = 2(-\frac{2}{5}\Delta_0) = -0.8\Delta_0$ for O_h

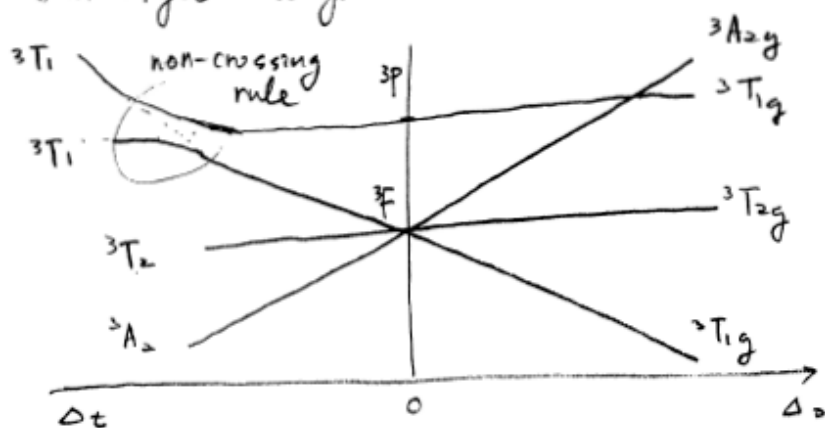
15 $E(t_{2g}^1 e_g^1, {}^3T_{2g}) = 0.2\Delta_0$

$E(e_g^2, {}^3A_{2g}) = 1.2\Delta_0$

$E(t_{2g}^1 e_g^1, {}^3T_{1g}(F)) = 15B + 0.2\Delta_0$

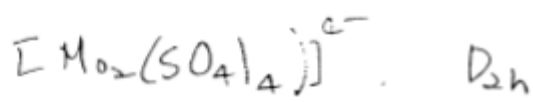
- T_d 공간에 대해서는 LFSE는 O_h 에 대한 LFSE에 곱하기 -1

$\therefore$ full Orgel diagram



5

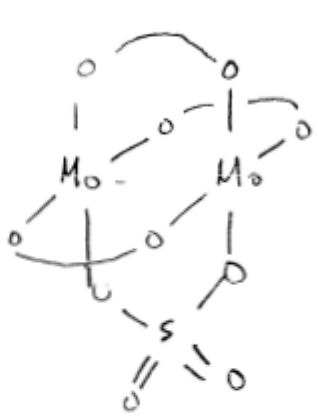
(45)



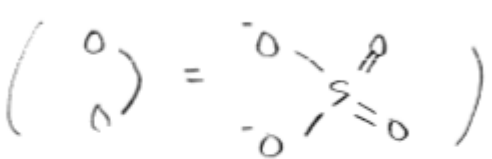
(4)

(a)

10



74-



(b) $5 \quad Mo^{2+}$

(c) $d_{z^2} - d_{z^2}$
15



$d_{xz} - d_{xz}$
(+ $d_{yz} - d_{yz}$)



$\pi \rightarrow$ doubly degenerate



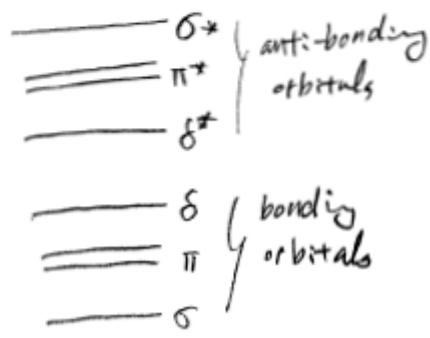
$\pi^* \rightarrow$ " / 5

$d_{xy} - d_{xy}$



(d)

5



(e) $2 Mo^{2+} (d^4) \therefore 8 \rightarrow \pi + d_{xy} +$

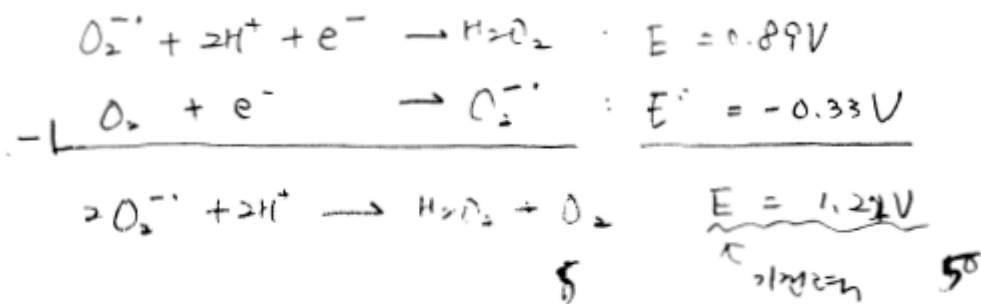
$5 \therefore \sigma^2 \pi^4 \delta^2$

(f) $(4 \quad (4 \times 6 \times 2 \times 6))$

5

6 (53) (a) 15

(5)



$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2]}{[\text{O}_2^{\cdot -}]^2} \\
 &= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2]}{[\text{O}_2^{\cdot -}]^2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\
 &= E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} \\
 &= E^\circ - 2 \times 0.039\text{V} \times \text{pH}
 \end{aligned}$$

at pH = 7

$$E = E^\circ - 0.829\text{V} = 1.21\text{V}$$

$$\therefore E^\circ = 1.04\text{V}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore K &\equiv e^{\frac{FE^\circ}{RT}} = e^{\frac{96485\text{C/mol} \times 2 \times 1.04\text{V}}{(8.314\text{J/K mol})(298\text{K})}} \\
 &= e^{79} \\
 &= 2.0 \times 10^{34}
 \end{aligned}$$

(b) 5 불균형화 반응 (disproportionation) 5

(c) 8 위의 반응이 일어나기 위하여서는 용이온 ($\text{O}_2^{\cdot -}$) 이리 만나야 한다 그러나 평전기에 반발해 때문 이 쉽게 만나지 않는다.

(d)

(e)

$$(d) \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

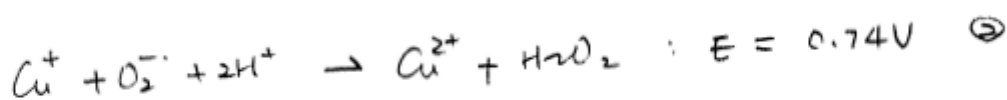
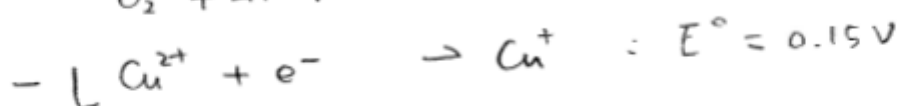
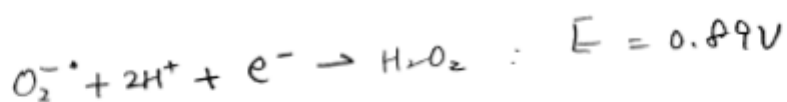
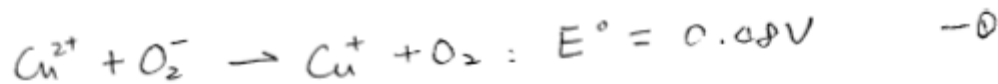
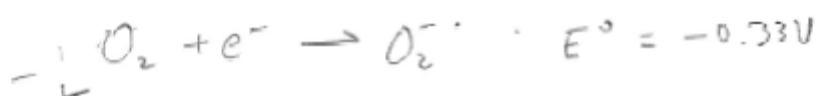
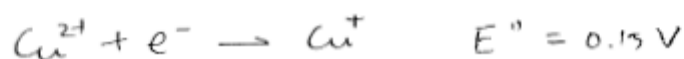
$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\therefore \text{반감기 } t_{1/2} = \frac{1}{kt[A]_0}$$

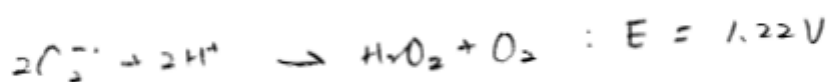
$$= \frac{1}{4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 300 \times 10^{-12} \text{ M}}$$

$$= 8333 \text{ sec}$$

(e) Cu^{2+} 는 양 전하를 띠고 O_2 는 음 전하를 띠므로
상호 인력 수 있다



①+②



따라서 Cu^{2+} 이온은 촉매로서 작용한다

7

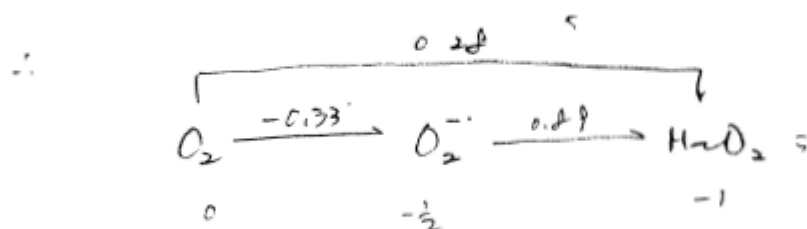
25

7

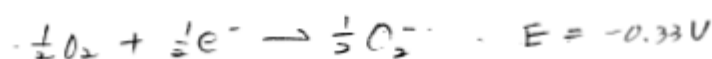
Latimer diagram

Reduction potential for $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$

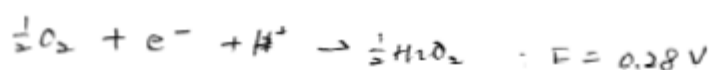
$$E = \frac{1 \times (-0.33V) + 1 \times (0.28V)}{2} = 0.28V$$



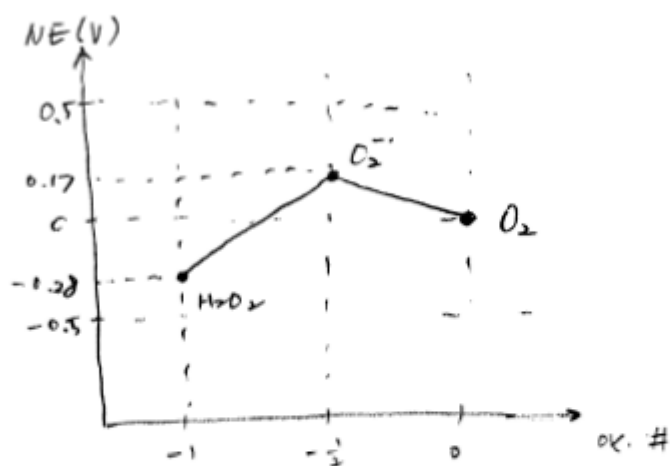
From diagram



$$\therefore NE = \left(-\frac{1}{2}\right)(-0.33V) = +0.17V$$



$$\therefore NE = (-1) \times (0.28V) = -0.28V$$



8

20

$\text{Cr}^{3+} (d^3)$

8

green transition : ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (absorption)

violet transition : ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ (absorption)

internal conversion : ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$

intersystem crossing : ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$

red transition : ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ (emission)

