

2005년도 무기화학2 중간고사 (2005년 10월 25일)

- 시험시간: 8:00 AM - 10:15 AM.
- 휴대전화의 전원은 끌 것. 휴대전화가 울리거나 눈에 보이면 무조건 0점. (가방 속에 넣을 것)
- 친구에게 계산기를 빌려줄 수 없음.

1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (답지에 아래의 table을 그리고 답을 적을 것. table을 그리지 않으면 무조건 0점)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
15				
	Yb			
		Mercury		
82				
	Np			
		Mendelevium		

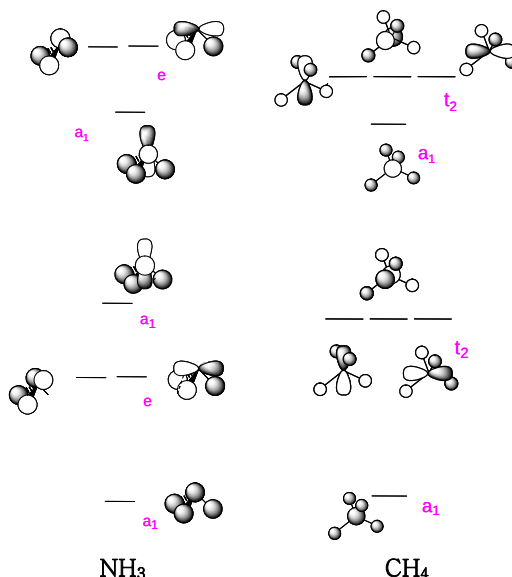
2. 다음의 빈칸을 채우시오.

- (a) Lewis acid-base adducts involving metal ions are called [두 단어].
- (b) Much of hard-soft distinction depends on [한 단어], the degree to which a molecule or ion is easily distorted by interaction with other molecules or ions.
- (c) Acid solutions more acidic than [두 단어] are called superacids.
- (d) The [한 단어] of metals decreases with increasing temperature, because the increasing motion of the atoms interferes with the motion of the electrons and increases the resistance to electron flow.
- (e) The most simple crystal structure is the simple cube, the [두 단어] structure, with atoms at the eight corners.
- (f) Some of the most common superconducting materials are alloys of niobium, particularly Nb-Ti alloys, which can be formed into wire and handled with relative ease. These Type I superconductors have the additional property of expelling all [한 단어] flux when cooled below the critical temperature, T_c . This is called the [한 단어] effect.
- (g) Isomers in coordination chemistry include many types. There are four different types of isomer in structural or constitutional isomerism. Those are [한 단어], [한 단어], [한 단어], and [한 단어] isomers.
- (h) Organic (and some inorganic) ligands are frequently named with older names rather than IUPAC ([일곱 단어]) names.
- (i) [한 단어] and [두 단어] structures are two common structures of the complexes with four ligands.

3. $H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$ 의 반응은 Lewis의 산-염기 반응으로 설명할 수 있다.

(a) 위의 반응에서 산과 염기는 각각 무엇인가?

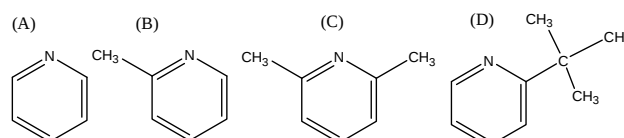
(b) 다음의 NH_3 와 CH_4 의 valence (원자가) MO (molecular orbital)의 모양과 에너지 준위를 참고로 하여 위 반응을 설명하여라. (H^+ 의 atomic orbital, NH_3 의 MO, NH_4^+ 의 MO 에너지 준위도와 상관 관계를 그리고 NH_3 와 NH_4^+ 의 HOMO와 LUMO를 표시)



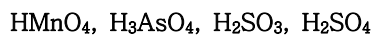
4. SCN^- 는 양쪽성 리간드 (ambidentate ligand)이다. SCN^- 가 A그룹 금속 이온 (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})과 착물을 이룰 때는 주로 (S 또는 N) 쪽으로 붙고, B 그룹 금속이온 (Rh^{2+} , Pd^{2+} , Ru^{2+})과 착물을 이룰 때는 주로 (S 또는 N) 쪽으로 붙는다. 다음의 표를 이용하여 예측하여 보아라. (Absolute hardness를 구하고 답하라. I = ionization energy, A = electron affinity)

이온	I	A
Al^{3+}	119.99	28.45
Li^+	75.64	5.39
Mg^{2+}	80.14	15.04
Na^+	47.29	5.14
Ca^{2+}	50.91	11.87
Sr^{2+}	43.6	11.03
K^+	31.63	4.34
Zn^{2+}	39.72	17.96
Hg^{2+}	34.2	18.76
Ag^+	21.49	7.58
Pd^{2+}	32.93	19.43
Rh^{2+}	31.06	18.08
Cu^+	20.29	7.73
Sc^{2+}	24.76	12.80
Ru^{2+}	28.47	16.76
Au^+	20.5	9.23

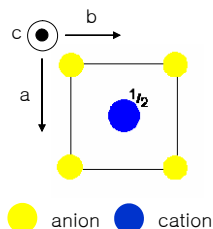
5. 다음의 pyridine 유도체들에 대하여 H^+ 에 대한 염기도와 BF_3 에 대한 염기도의 크기를 나열하고 그 이유를 써라.



6. 다음의 oxoacid 들에 대하여 산도 (acidity)의 크기 순으로 나열하여라. (Pauling의 식과 modified Pauling의 식을 사용하여 계산한 pK_a 값을 구하고 비교하라.)

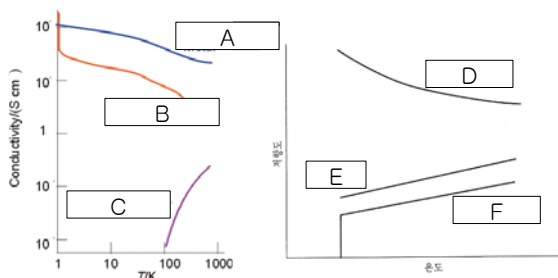


7. 다음은 어떤 이온화합물 결정의 unit cell을 2차원으로 표시한 것이다. ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)

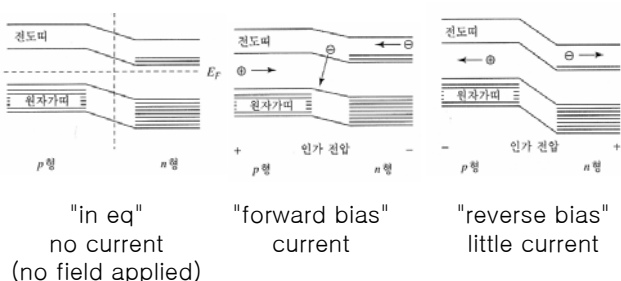


- 이 구조의 이름은?
- 이러한 이온화합물의 조성식은 (A_nB_m)?
- 양이온만을 보았을 때의 결정구조는?
- 만일 양이온과 음이온의 크기가 같다고 하고 음이온과 양이온이 접하여 있다고 하면 unit cell 안에서 이온들이 차지하는 체적은 unit cell의 체적에 비하여 얼마인가?
- 이 구조에 대하여 Madelung constant를 구하고자 한다. 그림에 보이는 양이온을 시작점으로 하여 다섯 번째 가까운 이온까지 만을 고려하였을 때의 Madelung constant는?

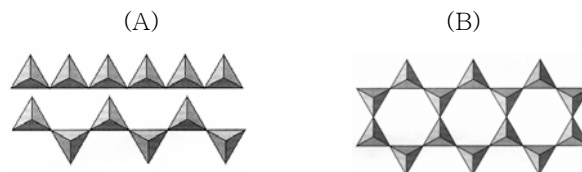
8. 다음의 두 그림은 고체재료 물질의 온도에 따른 전도도 (conductivity)와 저항도 (resistivity)를 나타낸 것이다. A~F를 써라.



9. 다음은 p형 반도체와 n형 반도체를 서로 붙였을 때 인가전압 (applied voltage)에 따른 접합점 (p-n junction)에서의 전자와 hole의 흐름에 대한 band-energy diagram이다. 이로부터 인가전압에 대한 전류의 흐름을 그래프로 표시하고 설명하여라.



10. Mineral의 일종인 silicate는 SiO_4^{4-} (▲)의 기본단위가 어떻게 배열되어 있는가에 따라 여섯 가지 종류로 나뉘어 진다. 위의 기본단위가 single 혹은 double chain을 이루고 있는 silicate를 inosilicate라고 한다. 다음의 (A)와 (B)의 구조에서 조성식을 적어라.



11. 2005년 노벨화학상은 유기합성에 있어서 (한 단어) 방법을 개발한 공로로 Yves Chauvin, Robert H. Grubbs, Richard H. Shrock 이 수상하였다.

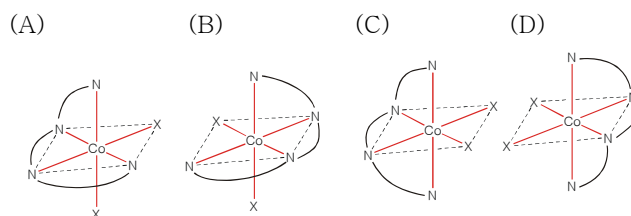
12. Glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)은 cobalt(III) 이온과 결합하여 착물을 만들 때 $-\text{COOH}$ 그룹의 H^+ 가 떨어진 후 N과 O (두 O 원자 중 하나)로 동시에 결합하여 chelate ring을 만든다. tris(glycinato)cobalt(III)의 모든 가능한 isomer들의 구조를 그리고 그에 따른 이름을 붙여라. (cis-, trans-, mer-, fac-, Δ -, Λ - 또는 그 combination)

13. 다음 화합물의 이름 (a~i) 또는 화학식을 쓰고 (j~l) 구조를 그려라 (j~l).

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
- $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $[\text{ReH}_9]^{2-}$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{BF}_4]$
- $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4$
- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Br}$
- $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
- cis-Diamminebromochloroplatinum(II)
- Diaquadiiododinitritopalladium(IV) (all ligand trans)
- Tri- μ -carbonylbis(tricarbonyliron(0))

14. $\text{Ma}_3\text{b}_2\text{c}$ ($\text{M}=\text{metal}$, $a, b, c=\text{ligands}$)의 착물에서 가능한 모든 stereoisomer를 그려라.

15. $[\text{CoX}_2(\text{trien})_3]^+$ (trien= triethylenetetraamine)에 대한 이성질체는 다음이 있다. 각각에 대하여 absolute configuration (Δ 또는 Λ)을 결정하여라.



(폴이) (332점 만점)

1. (2x24=48점)

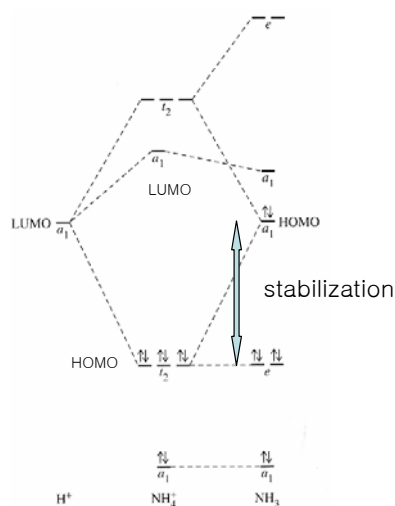
원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
15	P	Phosphorus	15(5A)	3
70	Yb	Ytterbium	Lanthanide	6
80	Hg	Mercury	12(2A)	6
82	Pb	Lead	14(4A)	6
93	Np	Neptunium	Actinide	7
101	Md	Mendelevium	Actinide	7

2. (44점)

- (a) coordination compounds (또는 coordination complexes)
- (b) polarizability
- (c) sulfuric acid
- (d) conductance
- (e) primitive cubic
- (f) magnetic, Meissner
- (g) hydrate (또는 solvent), ionization, linkage (또는 ambidentate), coordination
- (h) International Union of Pure and Applied Chemistry
- (i) tetrahedral, square-planar

3. (4+ 20=24점)

- (a) H^+ : 산, NH_3 : 염기
- (b)



NH_3 의 비공유 전자쌍을 가지고 있는 a_1 orbital과 H^+ 의 비어있는 $1s$ orbital이 결합하여 새로운 bonding과 antibonding MO orbital들을 만든다. 이때 새로이 만들어진 NH_4^+ 의 MO는 CH_4 와 같은 MO 구조를 가지게 되고 NH_3 의 비공유전자쌍은 NH_4^+ 의 t_2 orbital에 들어가게 되어 그림의 양방향 화살표 만큼 더 안정하게 된다.

4. (15점)

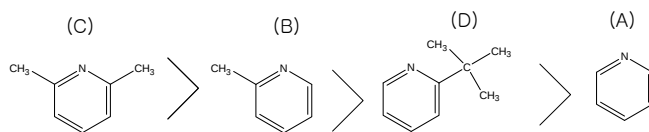
Absolute hardness (η) 는 $\eta = \frac{I-A}{2}$ 로 주어진다. 각 이온에 대한 absolute hardness를 계산하면 다음 표와 같다.

이온	I	A	η (absolute hardness)
Zn^{2+}	39.72	17.96	10.88
Pd^{2+}	32.93	19.43	6.75
Rh^{2+}	31.06	18.08	6.49
Ru^{2+}	28.47	16.76	5.86

따라서 B 그룹 금속이온 (Pd^{2+} , Rh^{2+} , Ru^{2+})의 absolute hardness가 A 그룹 금속이온 (Zn^{2+}) 보다 작다. SCN^- 은 ambidentate ligand로서 S-donor 또는 N-donor로 작용할 수 있는데 N이 S 보다 더 hard 하므로 A 그룹 금속이온 (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})과 착물을 이룰 경우에는 N쪽으로 금속에 배위하고 B 그룹 금속이온 (Pd^{2+} , Rh^{2+} , Ru^{2+})과 착물을 이룰 경우에는 S쪽으로 금속에 배위한다.

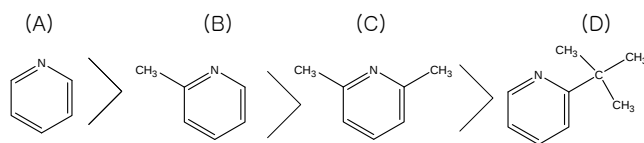
5. (10+ 10=20점)

H^+ 에 대한 염기도



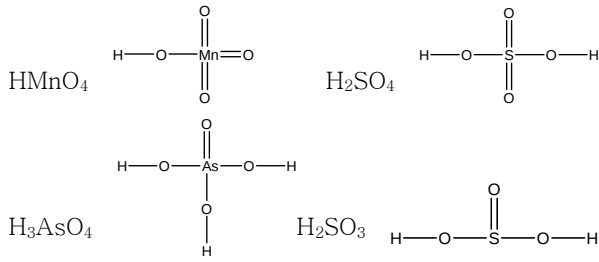
methyl 그룹의 electron-donating ability는 *t*-butyl 보다 크다. 따라서 (C)>(B)>(D)>(A)의 순으로 N에 있는 비공유 전자쌍의 electrophilicity가 커지게 되므로 위와 같은 염기도의 크기 순서를 보인다.

BF_3 에 대한 염기도



H^+ 보다 BF_3 는 훨씬 크다. 따라서 BF_3 가 pyridine의 N과 결합할 때 주의에 substituted 되어있는 alkyl group의 구조적 영향을 받는다. 따라서, substituted group이 없는 pyridine의 염기도가 가장 크고 2-*t*-butylpyridine이 가장 작다.

6. (13점)

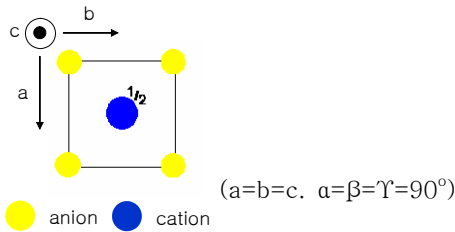


pK _a	HMnO ₄	H ₃ AsO ₄	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄
n	3	1	1	2
9-7n	-12	2	2	-5
8-5n	-7	3	3	-2

따라서



7. (4+ 4+ 4+ 10+ 20=42점)

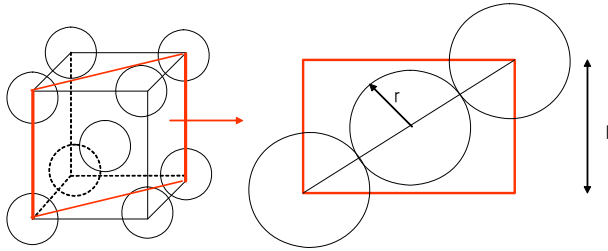


(a) CsCl

(b) AB

(c) primitive cubic structure (단순입방구조)

(d) 이온의 반경을 r, unit cell의 한 모서리의 길이를 l 이 라고 하면



$$(l^2 + l^2 + l^2)^{1/2} = 4r \therefore r = \frac{\sqrt{3}}{4}l$$

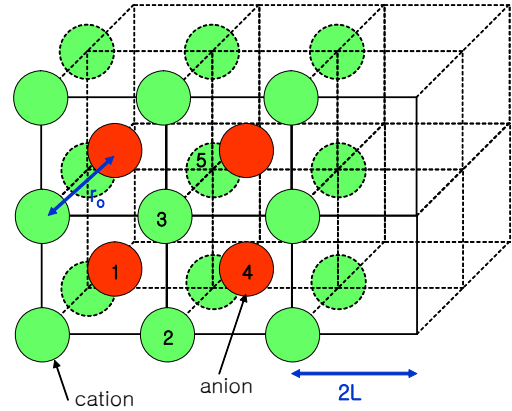
$$\text{unit cell 안의 구의 개수} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$\text{이온이 차지하는 비} = (2 \times \frac{4}{3} \times \pi r^3) / l^3$$

$$= (2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{3\sqrt{3}}{64} l^3) / l^3$$

$$= 0.68$$

(e) 음이온과 양이온 사이의 거리를 r_0 , unit cell의 한 모서리의 길이를 $2L$ 이라고 하면



$$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{4}L$$

N: Avogadro's number, z: 음이온, 양이온의 절대 전하수 라고 하면 격자에너지 (ΔU)는

$$\Delta U = Nz^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \times$$

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{8}{\sqrt{3}L} + \frac{6}{2L} + \frac{12}{2\sqrt{2}L} - \frac{24}{\sqrt{11}L} + \frac{8}{2\sqrt{3}L} \right) \\ &= \frac{Nz^2}{L} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(-\frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{2} + \frac{12}{2\sqrt{2}} - \frac{24}{\sqrt{11}} + \frac{8}{2\sqrt{3}} \right) \\ &= \frac{Nz^2}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(-\frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{2} + \frac{12}{2\sqrt{2}} - \frac{24}{\sqrt{11}} + \frac{8}{2\sqrt{3}} \right) \times \sqrt{3} \\ &= \frac{Nz^2}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \times (-3.99) \end{aligned}$$

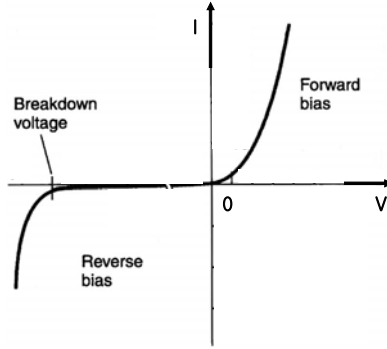
따라서 다섯 번째 이온까지만 고려한 Madelung constant, $M = -3.99$

만일 $\Delta U = \frac{Nz_+z_-}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \times M$ 로 표시하면 (z_+ , z_- 는 양이온, 음이온의 전하수) $M = 3.99$

8. (12점)

- A; metal (금속) 또는 conductor (전도체)
 B: superconductor (초전도체)
 C: semiconductor (반도체)
 D: semiconductor (반도체)
 E; metal (금속) 또는 conductor (전도체)
 F: superconductor (초전도체)

9. (20점)



Zero voltage 에서는 n-type 반도체와 p-type 반도체가 접하는 순간 약간의 전자가 n-type에서 p-type으로 흐른다. 그 후 Fermi level의 평형을 이루게 되면 n-type은 (+)charge를 가지고 p-type은 (-)charge를 띄게 되어 두 반도체 사이에 charge separation (p-type의 energy level 이 더 높아짐)이 일어나게 되고 이를 극복할 수 없기 때문에 전자(전류)가 더 이상 흐르지 않는다.

Forward bias (n-type쪽에 negative voltage, p-type쪽에 positive voltage)를 걸어주면 n-type의 energy level은 높아지고 p-type의 energy level은 낮아져서 n-type의 conduction(전도) 전자는 p-type의 conduction band로 건너갈 수 있다. 또한 p-type의 valence band(원자가 띠)에 있는 hole은 junction 쪽으로 움직이게 되고 p-type의 conduction band로 건너간 전자는 valence band로 떨어지면서 hole과 만나서 사라진다. 따라서 계속해서 전류가 흐를 수 있다.

Reverse bias (n-type쪽에 positive voltage, p-type쪽에 negative voltage)를 걸어주면 n-type의 energy level은 낮아지고 p-type의 energy level은 높아져서 n-type의 전도전자와 p-type의 원자가 hole이 서로 멀어지게 된다. 따라서 전류가 흐를 수 없다. Reverse bias의 전압을 극도로 크게(breakdown voltage) 하면 p-type의 원자가 전자가 n-type의 전도띠로 넘어갈 수 있기 때문에 전류가 n-type 에서 p-type 방향으로 흐를 수 있다.

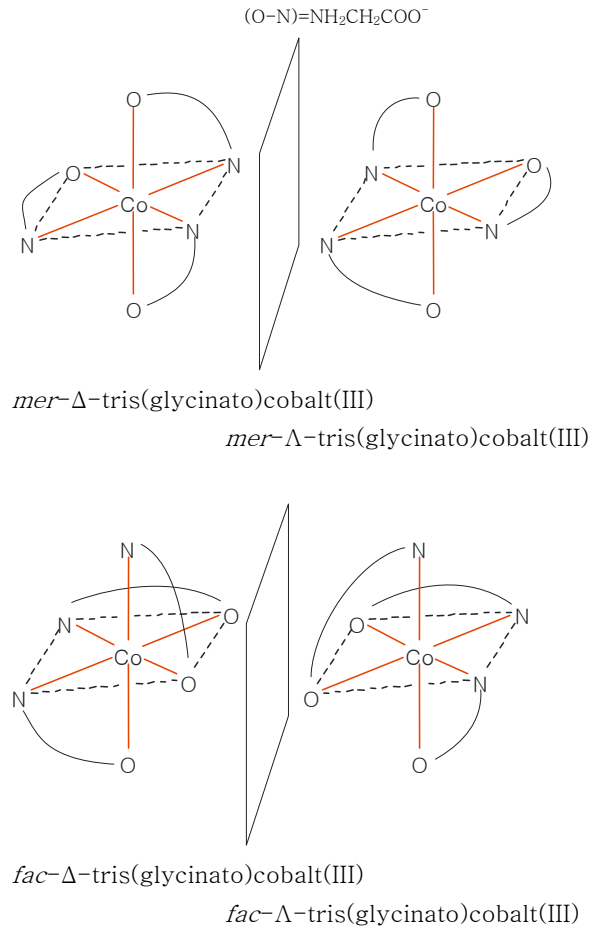
10. (8점)

- (A) SiO_3^{2-} (B) $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$

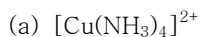
11. (5점)

metathesis

12. (20점)



13. (30점)



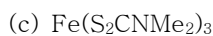
tetraamminecopper(II)

또는 tetraamminecopper(2+)



tetrachloroplatinate(II)

또는 tetrachloroplatinate(2-)

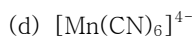


tris(dimethyldithiocarbamato)iron(III)

또는 tris(dimethyldithiocarbamato)iron(0)

또는 tris(dimethylcarbamoedithioato)iron(III)

또는 tris(dimethylcarbamoedithioato)iron(0)



hexacyanomaganate(II)

또는 hexacyanomaganate(4-)



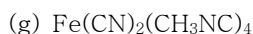
nonahydrorhenate(VII)

또는 nonahydrorhenate(2-)



diamminesilver(I)tetrafluoroborate

또는 diamminesilver(1+)tetrafluoroborate



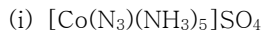
dicyanotetramethylisocyanideiron(II)

또는 dicyanotetramethylisocyanideiron(0)



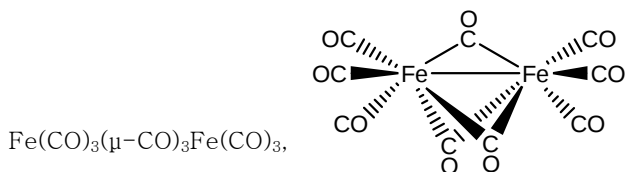
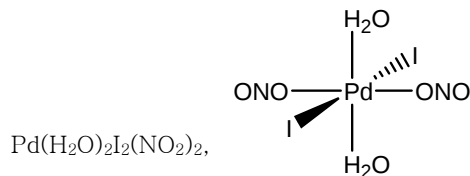
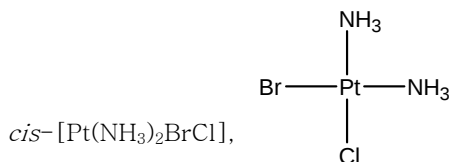
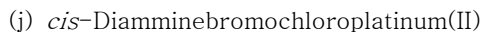
carbonatobis(ethylenediamine)cobalt(III)bromide

또는 carbonatobis(ethylenediamine)cobalt(1+)bromide



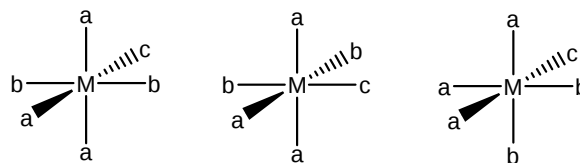
pentaammineazidocobalt(III)sulfate

또는 pentaammineazidocobalt(2+)sulfate



또는 $(\mu\text{-CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$

14. (15점)



15. (16점)

(A) Δ

(B) Λ

(C) Λ

(D) Δ

