

2005년도 무기화학2 기말고사 (2005년 12월 10일)

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

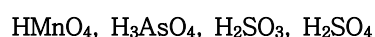
1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (답지에 아래의 table을 그리고 답을 적을 것. table을 그리지 않으면 무조건 0점)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
11				
	Si			
		Germanium		
49				
	Dy			
		Bohrium		

2. 다음의 빈칸을 채우시오.

- (a) [한 단어] arises because electrons behave as tiny magnets.
- (b) Ligands whose orbitals interacts strongly with the metal orbitals are called [세 단어]. Ligands with small interactions are called [세 단어].
- (c) Ligands, such as CO, CN^- , and phosphine (of formula PR_3) are [두 단어], with empty orbitals that can interact with metal d orbitals in a π fashion.
- (d) If a compound absorbs light of one color, we see the [한 단어] of that color.
- (e) Transitions between states of different spin multiplicities are forbidden. This is called [세 단어].
- (f) In Tanabe-Sugano diagrams, the [한 단어 또는 두 단어] state is plotted along the horizontal axis.
- (g) For tetrahedral geometry, we can use the correlation diagram for the d^{10-n} configuration in octahedral geometry to describe the d^n configuration in tetrahedral geometry. This is called [두 단어].
- (h) 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.
- (i) Organic (and some inorganic) ligands are frequently named with older names rather than IUPAC ([일곱 단어]) names.

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



4. 다음 화합물의 이름 (a~c) 또는 화학식을 쓰고 (d) 구조를 그려라.

- (a) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (c) $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$
 (d) Diaquadiiododinitritopalladium(IV) (all ligand *trans*)

5. NiO_2^{2-} (high-spin complex) 의 흡수 스펙트럼은 d-d 전이와 관련된 두 개의 흡수선을 $9,000\text{ cm}^{-1}$ 와 $16,000\text{ cm}^{-1}$ 에 가지고 있다.

- (a) 각 격침 모델 (angular overlap model)을 이용하여 d-orbital의 갈라짐을 예측하여라. (에너지 준위도를 그리고와 그림 위에 전자 배치를 그려 넣어라)
- (b) 두 흡수선은 어디에서 어디로의 전이인지 (a)의 그림에 표시하라. (가능한 전이는 세 개이다. 그런데 가장 낮은 orbital에서 중간 orbital로의 전이는 관측되지 않는다.)
- (c) e_o 와 e_π 를 계산하라.

6. 어떤 O_h symmetry를 가지고 있는 착물이 다음의 전자 배치를 할 때 A, E, T 중 어느 state에 해당하는지 써라.

- (a) $t_{2g}^4 e_g^2$ (b) t_{2g}^6 (c) $t_{2g}^3 e_g^3$ (d) t_{2g}^5 (e) e_g

7. $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 는 $23,600\text{ cm}^{-1}$ 와 $17,400\text{ cm}^{-1}$ 에 흡수선을 가지고 있다. 세 번째 흡수선은 UV 영역에 있다.

- (a) Cr^{3+} (d^3) 이온의 free ion에 대한 ground-state term symbol 과 first-excited state term symbol은? 주어진 Tanabe-Sugano diagram을 보고 답하라.
- (b) d^2 , d^3 , d^7 (high-spin), d^8 (T_d , O_h 구조 모두) 착물에 대한 Orgel diagram을 그려라. (하나의 diagram, 각 state에 대한 LFSE도 표시, spin multiplicity는 표시할 필요 없음)
- (c) Δ_o 에 해당하는 전이는 어느 state에서 어느 state로의 전이인가?
- (d) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 에서 Δ_o 의 값은?

8. 경북대학교 화학교육과 3학년 학생들은 보현산 천문대로 무기화학교수와 함께 밤하늘을 즐기기 위하여 단체 여행을 떠났다. 천체 망원경을 통하여 즐겁게 별들을 관측하던 중 교수는 “나는 피곤해서 이만 방에 가서 자야겠습니다. 그런데 나가면서 이 건물의 첫 번째 문과 두 번째 문에 달려있는 디지털 자물쇠에 각각 비밀번호를 입력하고 나가겠습니다. 여러분들은 그 두 문의 비밀번호를 제대로 입력하여야만 자물쇠를 열고 이 건물에서 나갈 수 있습니다. 첫 번째 문의 비밀번호는 H로 시작하고 두 번째 문의 비밀번호는 K로 시작합니다.” 고 하면서 비밀번호에 대한 다음의 힌트를 주었다.

힌트

1. 밤하늘에서 세 번째로 밝은 별을 찾아라. 그 별은 alpha cetauri 라고 불리는 별로 지구에서 태양 다음으로 가까운 별로 거리는 4.35 광년 떨어져 있다. 그 별은 노란색을 띠고 있는 G star 계열의 별이다.
2. G star 계열의 별들이 노란색을 띠고 있는 것은 Ca II (1차 이온화 된 calcium) 의 emission light 때문이다.
3. Ca II 의 emission line 중 가장 강한 빛을 내는 두 개

의 emission line (하나는 H, 다른 하나는 K line 이라고 한다.) 때문에 G star 계열의 별은 노란색을 띤다.

4. K line이 H line 보다 더 큰 에너지를 가지고 있다.

5. K line과 H line은 모두 first-excited state의 전자 배치에서 ground state의 전자배치로의 전이 과정에서 발생한다.

6. 두 자물쇠의 비밀번호는 다음의 조합으로 되어 있다. [line name, ground-state term symbol, excited-state term symbol, 파장 (Å)]

예 (line name: H, ground-state term symbol: 3F_2 , excited-state term symbol: $^2G_{7/2}$, 파장: 4567 Å --> 비밀번호: H3F22G724567)

위의 힌트를 주고는 교수는 나가버렸다. 그 후 학생들은 천체 망원경을 통하여 alpha centauri를 찾았고 그 별로부터 오는 노란색의 빛을 정밀 분석하여 두 line의 빛의 에너지가 $25,414 \text{ cm}^{-1}$ 그리고 $25,192 \text{ cm}^{-1}$ 임을 알아내었다.

날이 밝기 전에 비밀번호를 입력하고 건물에서 나와서 각자의 방에 가서 자기 바람. 날이 밝으면 별을 볼 수 없으니깐...

9. square pyramidal (ML_5) 착물 (first-row transition metal complex) 에 대하여 d-orbital의 갈라짐을 angular overlap model을 사용하여 예측하라. (L은 σ -donor orbital)

10. square pyramidal (ML_5) 착물 (first-row transition metal complex) 에 대하여 Ligand Field Theory를 이용하여 molecular orbital들의 에너지 준위도를 그리려 한다. (L은 σ -donor orbital)

(a) 3d, 4s, 4p orbital들의 symmetry type은?

(b) 5개의 σ -donor orbital들에 대한 reducible representation의 character 값은?

(c) (b)의 reducible representation을 irreducible representation의 합으로 나타내라.

(d) 위 착물의 molecular orbital들의 에너지 준위도를 그려라.

11. 다음 착물들에 대하여 외톨이 전자 (unpaired electron)의 수 (n), spin quantum number (S), ground-state free ion term, LFSE를 써라. (표를 그릴 것)

Complex	d	n	S	Ground Term (free ion)	LFSE
$[\text{Co}(\text{CO})_4]$					
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ls)					
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (hs)					
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (hs)					
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ls)					
MnO_4^-					
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$					

C_{4v} (4mm)	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	$\chi = 8$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
E_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
E_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y), (zx, yz)$

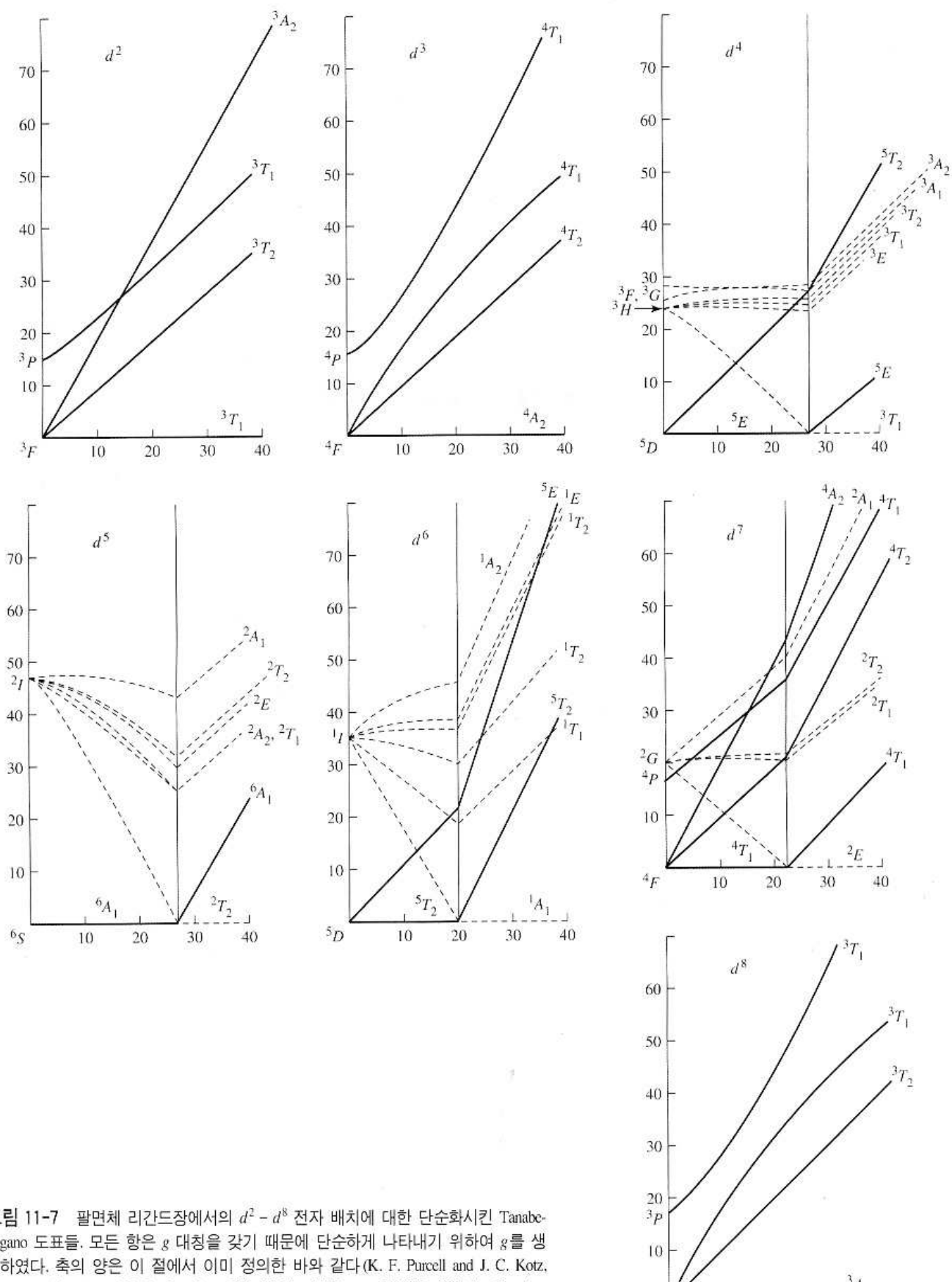
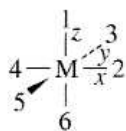


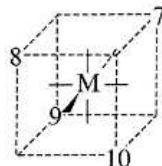
그림 11-7 팔면체 리간드장에서의 $d^2 - d^8$ 전자 배치에 대한 단순화시킨 Tanabe-Sugano 도표들. 모든 항은 g 대칭을 갖기 때문에 단순히 나타내기 위하여 g 를 생략하였다. 축의 양은 이 절에서 이미 정의한 바와 같다(K. F. Purcell and J. C. Kotz,

표 10-11

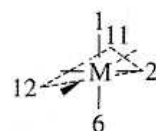
각겹침 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

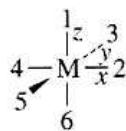
금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용
(e_σ 단위로 표시)

배위수 (CN)	모양	위치들
2	선형	1, 6
3	삼각형	2, 11, 12
3	T 모양	1, 3, 5
4	정사면체	7, 8, 9, 10
4	평면사각형	2, 3, 4, 5
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6

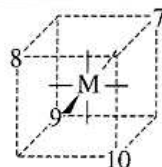
리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
6	1	0	0	0	0
7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
8	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
9	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
10	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
11	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0
12	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0

표 10-12

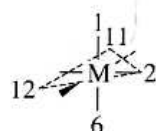
각겹침 변수들: 파이 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 파이 상호 작용
(e_π 단위로 표시)

배위수 (CN)	모양	위치들
2	선형	1, 6
3	삼각형	2, 11, 12
3	T 모양	1, 3, 5
4	정사면체	7, 8, 9, 10
4	평면사각형	2, 3, 4, 5
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6

리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
1	0	0	0	1	1
2	0	0	1	1	0
3	0	0	1	0	1
4	0	0	1	1	0
5	0	0	1	0	1
6	0	0	0	1	1
7	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
8	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
9	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
10	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
11	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$