

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.

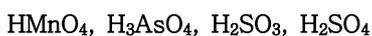
1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (답지에 아래의 table을 그리고 답을 적을 것. table을 그리지 않으면 무조건 0점)

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<sup>-</sup>, and phosphine (of formula PR<sub>3</sub>) 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<sup>10-n</sup> configuration in octahedral geometry to describe the d<sup>n</sup> 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<sub>a</sub> 값을 구하고 비교하라.)



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

- (a) [Cu(NH3)4]2+ (b) [PtCl4]2- (c) Fe(S2CNMe2)3
- (d) Diaquadiiododinitritopalladium(IV) (all ligand *trans*)

5. NiO<sub>2</sub><sup>2-</sup> (high-spin complex) 의 흡수 스펙트럼은 d-d 전이와 관련된 두 개의 흡수선을 9,000 cm<sup>-1</sup> 와 16,000cm<sup>-1</sup> 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<sub>o</sub> 와 e<sub>π</sub> 를 계산하라.

6. 어떤 O<sub>h</sub> symmetry를 가지고 있는 착물이 다음의 전자 배치를 할 때 A, E, T 중 어느 state에 해당하는지 써라.

- (a) t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> (b) t<sub>2g</sub><sup>6</sup> (c) t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>3</sup> (d) t<sub>2g</sub><sup>5</sup> (e) e<sub>g</sub>

7. [Cr(C2O4)3]3- 는 23,600 cm<sup>-1</sup> 와 17,400 cm<sup>-1</sup> 에 흡수선을 가지고 있다. 세 번째 흡수선은 UV 영역에 있다.

- (a) Cr<sup>3+</sup> (d<sup>3</sup>) 이온의 free ion에 대한 ground-state term symbol 과 first-excited state term symbol은? 주어진 Tanabe-Sugano diagram을 보고 답하라.
- (b) d<sup>2</sup>, d<sup>3</sup>, d<sup>7</sup>(high-spin), d<sup>8</sup> (T<sub>d</sub>, O<sub>h</sub> 구조 모두) 착물에 대한 Orgel diagram을 그려라. (하나의 diagram, 각 state에 대한 LFSE도 표시, spin multiplicity는 표시할 필요 없음)
- (c) Δ<sub>o</sub>에 해당하는 전이는 어느 state에서 어느 state로의 전이 인가?
- (d) [Cr(C2O4)3]3-에서 Δ<sub>o</sub>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  $\sigma$ -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  $\sigma$ -donor orbital)

- (a) 3d, 4s, 4p orbital들의 symmetry type은?
- (b) 5개의  $\sigma$ -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)					
$\text{MnO}_4^-$					
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$					

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

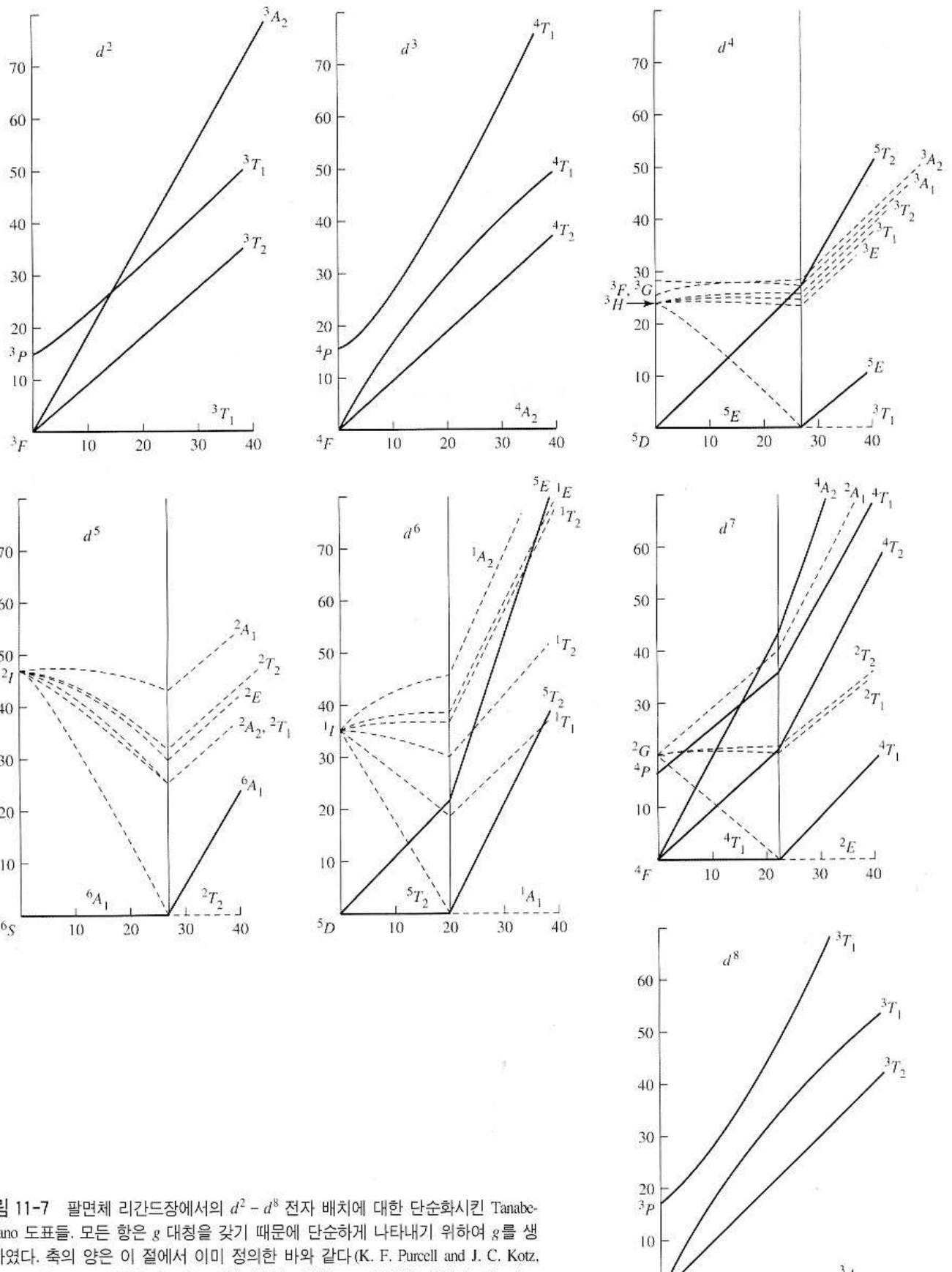
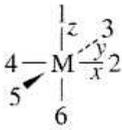


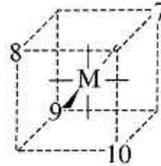
그림 11-7 팔면체 리간드장에서의  $d^2 - d^8$  전자 배치에 대한 단순화시킨 Tanabe-Sugano 도표들. 모든 항은  $g$  대칭을 갖기 때문에 단순하게 나타내기 위하여  $g$ 를 생략하였다. 축의 양은 이 절에서 이미 정의한 바와 같다(K. F. Purcell and J. C. Kotz,

표 10-11

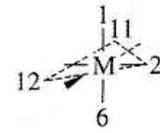
각겹침 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



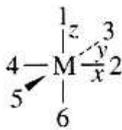
삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용  
( $e_g$  단위로 표시)

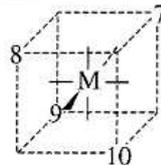
배위수 (CN)	모양	위치들	리간드 위치	$z^2$	$x^2 - y^2$	$xy$	$xz$	$yz$
2	선형	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	삼각형	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	정사면체	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6	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

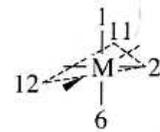
각겹침 변수들: 파이 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 파이 상호 작용  
( $e_g$  단위로 표시)

배위수 (CN)	모양	위치들	리간드 위치	$z^2$	$x^2 - y^2$	$xy$	$xz$	$yz$
2	선형	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	삼각형	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	정사면체	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	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	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

2005년도 무기화학2 기말고사 답 (305점 만점)

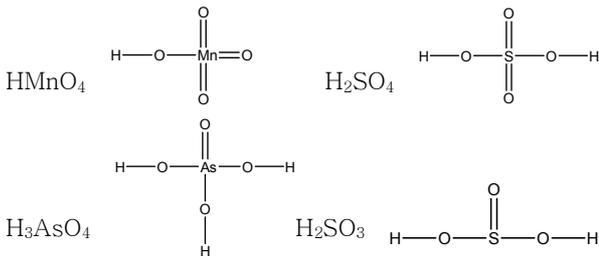
1. (2x24=48점)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
11	Na	Sodium	1(1A)	3
14	Si	Silicon	14(4A)	3
32	Ge	Germanium	14(4A)	4
49	In	Indium	13(3A)	5
66	Dy	Dysprosium	Lanthanide	6
107	Bh	Bohrium	7(7B)	7

2. (3+6+3+3+3+3+3+4+5=33점)

- (a) Paramagnetism
- (b) strong-field ligands, weak-field ligands
- (c)  $\pi$  acceptors
- (d) complement
- (e) spin selection rule
- (f) ground 또는 lowest-energy
- (g) hole formalism
- (h) hydrate (또는 solvent), ionization, linkage (또는 ambidentate), coordination
- (i) International Union of Pure and Applied Chemistry

3. (26점)



pK <sub>a</sub>	HMnO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
n	3	1	1	2
9-7n	-12	2	2	-5
8-5n	-7	3	3	-2

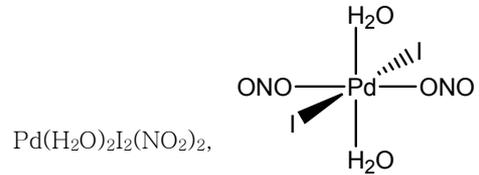
따라서



4. (6x4=24점)

- (a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
tetraamminecopper(II)  
또는 tetraamminecopper(2+)
- (b)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$   
tetrachloroplatinate(II)  
또는 tetrachloroplatinate(2-)
- (c)  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$   
tris(dimethyldithiocarbamato)iron(III)  
또는 tris(dimethyldithiocarbamato)iron(0)  
또는 tris(dimethylcarbamoedithioato)iron(III)  
또는 tris(dimethylcarbamoedithioato)iron(0)

(d) Diaquadiiododinitritopalladium(IV) (all ligand *trans*)



5. (10+5+6=21점)

- (a)  $[\text{NiO}_2]^{2-}$ : linear (Ni(II):  $d^8$ )  
 $\text{O}^{2-}$ :  $\sigma$ -donor,  $\pi$ -donor ligand
- (1) O --- Ni --- O (2)

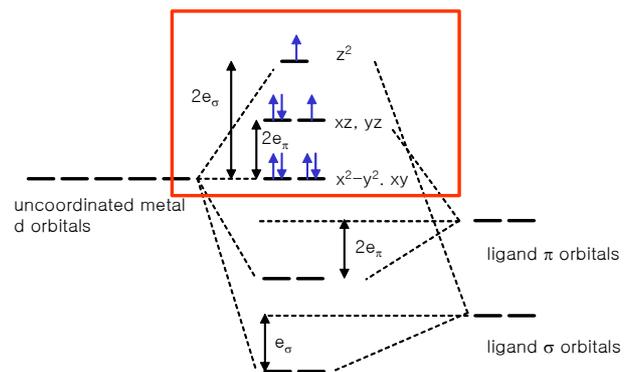
d orbital의 각 겹침 상호작용

d orbital	$e_\sigma$	$e_\pi$	total
$z^2$	2	0	$2e_\sigma$
$x^2-y^2$	0	0	0
xy	0	0	0
xz	0	2	$2e_\pi$
yz	0	2	$2e_\pi$

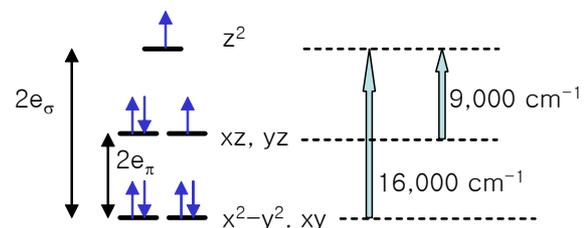
ligand orbital의 각 겹침 상호작용

ligand orbital	$e_\sigma$	$e_\pi$	total
$\sigma$ -donor 1	1	0	$1e_\sigma$
$\sigma$ -donor 2	1	0	$1e_\sigma$
$\pi$ -donor 1	0	2	$2e_\pi$
$\pi$ -donor 2	0	2	$2e_\pi$

따라서 착물 orbital들의 에너지 준위도는



(b)

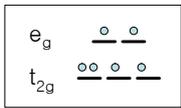


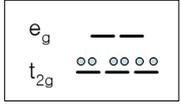
(c)

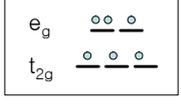
$2e_\sigma = 16,000 \text{ cm}^{-1} \therefore e_\sigma = 8,000 \text{ cm}^{-1}$   
 $2e_\pi = 7,000 \text{ cm}^{-1} \therefore e_\pi = 3,500 \text{ cm}^{-1}$

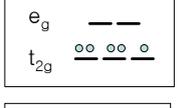
6. (3x5=15점)

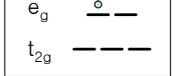
O<sub>h</sub> symmetry

(a)  $t_{2g}^4 e_g^2$   ∴ T

(b)  $t_{2g}^6$   ∴ A

(c)  $t_{2g}^3 e_g^3$   ∴ E

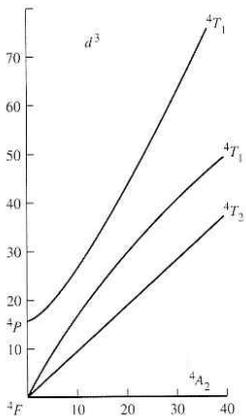
(d)  $t_{2g}^5$   ∴ T

(e)  $e_g$   ∴ E

7. (6+20+5+5=36점)

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

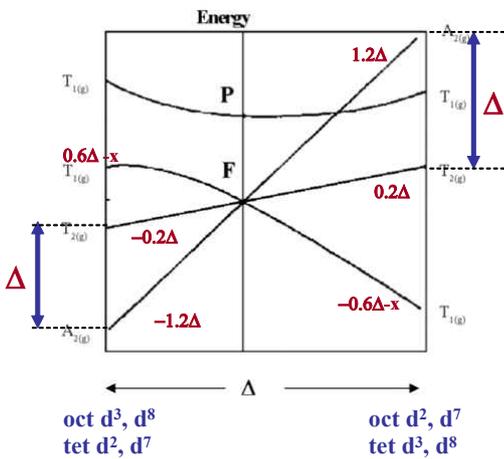
(a)  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ )



Ground-state term symbol:  ${}^4F$

First excited term symbol:  ${}^4P$

(b) Orgel diagram



(c)  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$

(d)  $\Delta_o = 17,400 \text{ cm}^{-1}$

8. (25점)

Ca II ( $\text{Ca}^+$ )

ground-state electron configuration

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$S = 1/2, L = 0$

∴ term symbol =  ${}^2S_{1/2}$

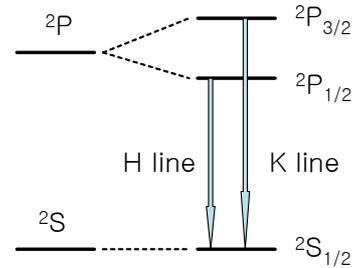
first excited electron configuration

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4p^1$

$S = 1/2, L = 1$

∴ term symbol =  ${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$

따라서



K line  $\Rightarrow 25,414 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = 3,935 \text{ \AA}$

H line  $\Rightarrow 25,192 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = 3,970 \text{ \AA}$

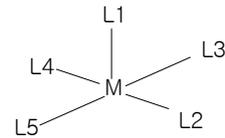
따라서

첫 번째 문의 비밀코드: H2S122P123970

두 번째 문의 비밀코드: K2S122P323935

9. (10점)

square pyramidal ( $\text{ML}_5$ ), L:  $\sigma$ -donor ligand



d orbital의 각 겹침 상호작용

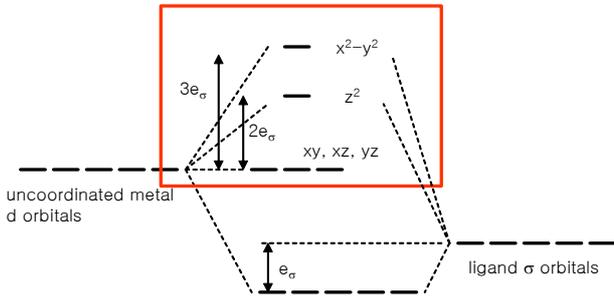
d orbital	$e_o$	total
$z^2$	2	$2e_o$
$x^2-y^2$	3	$3e_o$
xy	0	0
xz	0	0
yz	0	0

ligand orbital의 각 겹침 상호작용

d orbital	$e_o$	total
L1	1	$1e_o$
L2	1	$1e_o$
L3	1	$1e_o$
L4	1	$1e_o$
L5	1	$1e_o$

따라서 착물 orbital들의 에너지 준위도는

11. (28점)



Complex	d	n	S	Ground Term (free ion)	LFSE
$[\text{Co}(\text{CO})_4]$	$d^7$	3	3/2	$^4\text{F}$	$-1.2\Delta_t$
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ls)	$d^4$	2	1	$^5\text{D}$	$-1.6\Delta_o$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (hs)	$d^5$	5	5/2	$^6\text{S}$	0
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (hs)	$d^7$	3	3/2	$^4\text{F}$	$-0.8\Delta_o$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ls)	$d^6$	0	0	$^5\text{D}$	$-2.4\Delta_o$
$\text{MnO}_4^-$	$d^0$	0	0	$^1\text{S}$	0
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$d^9$	1	1/2	$^2\text{D}$	$-0.6\Delta_o$

10. (14+ 10+ 5+ 10=39점)

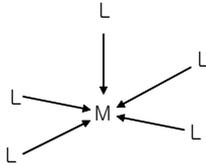
(a)

- 3d =>  $z^2$  :  $A_1$   
 $x^2-y^2$  :  $B_1$   
 $xy$  :  $B_2$   
 $xz, yz$  :  $E$   
 4s =>  $s$  :  $A_1$   
 4p =>  $z$  :  $A_1$   
 $x, y$  :  $E$

(b)

square pyramidal ( $\text{ML}_5$ ) :  $C_{4v}$

ligand  $\sigma$ -donor orbital들을 화살표로 표시하면



$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma$	5	1	1	3	1

(c)

$$\Gamma = 2A_1 + B_1 + E$$

(d)

