

이름_____

- 시험시간 7:00PM-10:00 PM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 풀이에 필요한 여러 가지 상수 및 데이터는 마지막 쪽에 있음.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문제수: 14, 시험지: 4쪽

1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (48점)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
6	C	Carbon	14(4A)	2
28	Ni	Nickel	10(8B)	4
40	Zr	Zirconium	4(4B)	5
64	Gd	Gadolinium	Lanthanide	6
96	Cm	Curium	Actinide	7
105	Db	Dubnium	5(5B)	7

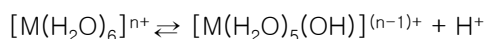
2. 다음의 빈칸을 채워라. (24점)

- (a) A base has an electron pair in a HOMO of suitable symmetry to interact with the LUMO of the acid. (두 단어)
- (b) Water is amphoteric, with both acidic and basic properties. (한 단어)
- (c) The most basic crystal structure is the simple cube, called the primitive cubic structure. (두 단어). In the structure each atom is surrounded by six others, for a coordination number of 6. (두 단어)
- (d) LED stands for light emitting diode. (세 단어)
- (e) The common name for $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ is cisplatin. (한 단어)
- (f) Tetrahedral and square planar structures are two most common structures with four ligands. (한 단어) (두 단어)

3. 다음은 수화된 금속이온의 K_a 값을 나타낸 표이다. (5+10=15점)

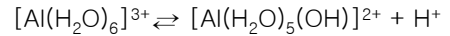
수화된 금속 이온의 산성도			
금속 이온	K_a	금속 이온	K_a
Fe^{3+}	6.7×10^{-3}	Fe^{2+}	5×10^{-9}
Cr^{3+}	1.6×10^{-4}	Cu^{2+}	5×10^{-9}
Al^{3+}	1.1×10^{-5}	Ni^{2+}	5×10^{-10}
Sc^{3+}	1.1×10^{-5}	Zn^{2+}	2.5×10^{-10}

- (a) K_a 값은 어떤 평형 반응에 대한 평형 상수 값인가? (금속 이온은 M^{n+} 라고 표시. 물은 금속 이온에 6-배위한다고 가정)



- (b) $AlCl_3$ 3.00g 을 물 1.00 L에 녹였을 때 용액의 pH는?

$$AlCl_3 \quad 3.00g = \frac{3.00g}{(26.98 + 3 \times 35.45)g/mol} = 2.25 \times 10^{-2} mol$$



처음 농도	0.0225 M	0	$1.0 \times 10^{-7} (~0) M$
평형 도달 후 농도	$0.0225 - x$	x	x

$$K_a = 1.1 \times 10^{-5} = \frac{[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}[H^+]}{[Al(H_2O)_6]^{3+}}$$

$$= \frac{x^2}{0.0225 - x} \approx \frac{x^2}{0.0225}$$

따라서 $[H^+] = x = 5.0 \times 10^{-4} M$

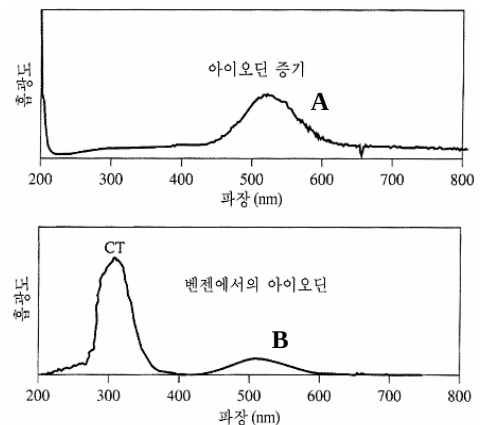
$pH = -\log[H^+] = -\log(5.0 \times 10^{-4}) = 3.30$

pH = 3.30

4. 다음의 산과 염기들에 대하여 hardness가 큰 것에서 작은 것의 순서로 배열하라. (15점)

- (a) Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} $Mg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$
- (b) O^{2-} , O_3^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- $O^{2-} > O_2^{2-} > O_2^- > O_3^{2-}$
- (c) NH_3 , S^{2-} , N_2 $NH_3 > N_2 > S^{2-}$

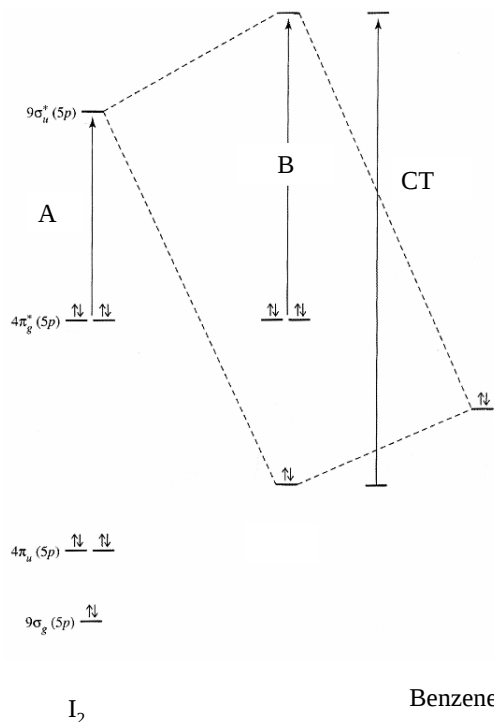
5. 다음은 각각 I_2 기체와 I_2 를 benzene에 녹였을 때 얻은 UV/VIS 흡수 스펙트럼이다.



위와 같이 흡수선의 위치가 변하는 것은 I_2 와 benzene이 산-염기 반응을 하여 화합체 (adduct)를 만드는 것으로 이해할 수 있다. (3+15=18점)

- (a) Benzene에 녹였을 때 I_2 는 산으로 작용하였는가 염기로 작용하였는가?
- 산

(b) 다음은 I_2 의 MO와 전자배치, Benzene의 HOMO와 전자배치를 표시한 그림이다. A 흡수선을 나타내게 한 전이를 그림위에 화살표로 나타내어라. 그리고 위의 스펙트럼에서 I_2 의 A 흡수선이 B로 blue-shift (단파장 쪽으로 이동)한 이유와 CT 흡수선이 나타난 이유를 I_2 -benzene adduct에 대한 MO를 건설하고 각각의 전이를 화살표로 표시하라.



6. 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) (15점)

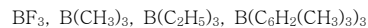
이온	I	A
Al^{3+}	119.99	28.45
Li^+	75.64	5.39
Mg^{2+}	80.14	15.04
Na^+	47.29	5.14
Ca^{2+}	50.91	11.87
Sr^{2+}	43.6	11.03
K^+	31.63	4.34
Zn^{2+}	39.72	17.96
Hg^{2+}	34.2	18.76
Ag^+	21.49	7.58
Pd^{2+}	32.93	19.43
Rh^{2+}	31.06	18.08
Cu^+	20.29	7.73
Sc^{2+}	24.76	12.80
Ru^{2+}	28.47	16.76
Au^+	20.5	9.23

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.

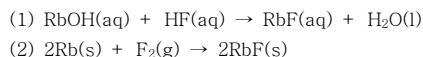
7. 다음의 boron 화합물들이 NH_3 와 반응할 때 acidity가 큰 것에서 작은 것 순으로 나열하라. 그리고 이유를 써라. (15점)



순서: BF_3 , $B(CH_3)_3$, $B(C_2H_5)_3$, $B(C_6H_2(CH_3)_3)_3$

이유: Alkyl 그룹은 electron-donating group으로서 B에 전자 밀도를 높여 NH_3 의 비공유전자쌍에 대한 선호도를 줄인다. 또한 alkyl group이 크면 클수록 NH_3 가 B에 붙을 때 입체적으로 방해할 하게 된다.

8. RbF는 하얀색 고체로서 밀도가 3200 kg/m^3 이고 그 결정은 암염 (NaCl) 구조를 가진다. 다음은 RbF를 합성하는 여러 가지 방법 중 두 가지이다. (6+3+3+15=27점)



(a) 위의 반응은 화학 반응의 종류로 볼 때 각각 어떤 반응에 해당하는가?

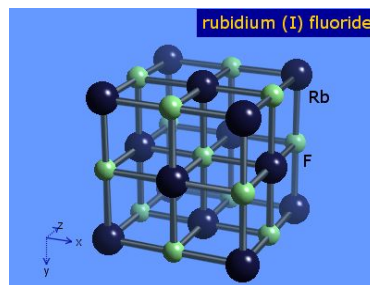
(1) 산-염기 반응 (2) 산화 환원 반응

(b) RbF에서 Rb의 산화수는? +1

(c) RbF에서 Rb의 배위 수는? 6

(d) RbF에서 Rb-F 사이의 거리는 몇 Å 인가 ?

RbF의 단위세포. 단위세포 한 변의 길이를 L이라고 하자.



단위세포안에는 Rb 4개, F 4개 존재

$$\text{따라서 단위세포의 질량} = \frac{(85.47 + 19.00) \times 4g}{6.022 \times 10^{23}} = 6.938 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$= 6.938 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

$$\text{밀도} = \frac{6.938 \times 10^{-25} kg}{L^3} = 3200 \text{ kg/m}^3$$

$$L = 6.0 \times 10^{-10} \text{ m} = 6.0 \text{ Å}$$

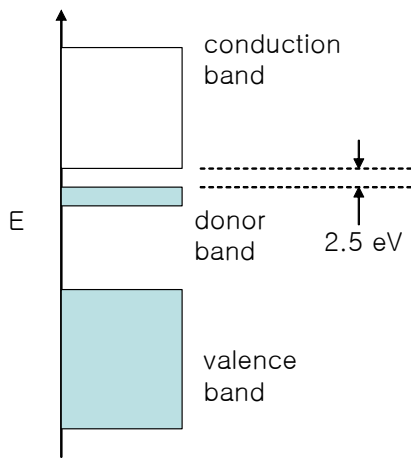
Rb-F의 거리는 L의 반 이므로 3.0 Å

3.0 Å

9. 다이아몬드는 여러 가지 결점 (defect) 들을 가지고 있다. 그 중에서 C center 라고 불리는 결점은 다이아몬드로서 탄소자리를 질소가 치환 (substitution) 하여 생기고 결점에서 노란색이 발생한다. C center는 특히 합성 다이아몬드에 많이 존재하는데 그 존재비는 적어도 C:N~100,000:1 이다. 노란색이 발생하는 원리를 band theory를 이용하여 이해하여 보자. (15+ 10=25점)

다이아몬드는 부도체이다. 부도체인 이유는 탄소의 valence band와 conduction band가 다음 그림과 같이 존재하고 valence band에 전자가 꽉 차 있기 때문이다. C center (N 결점) 에 의하여 새로운 band가 형성 되면 다이아몬드는 마치 n-type 또는 p-type (둘 중 하나) semiconductor 와 같은 형태의 band 구조를 가진다. 그리고 band gap은 2.5 eV 이다.

(a) 결점에 의하여 새로 형성되는 band를 다음 그림 위에 그리고 그 것이 n-type 인지 p-type인지 밝혀라. type: **n**
band gap 2.5 eV은 어디의 에너지 차이를 의미하는 것인지도 그림 위에 표시하라.



(b) band gap 2.5 eV 때문에 노란색의 빛을 띤다. C center가 흡수하는 빛의 파장은 몇 nm 인가?

$$\Delta E = 2.5 \text{ eV}$$

$$= 2.5 \times 96.4853 \text{ kJ/mol} = \frac{2.5 \times 96.4853}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kJ}$$

$$= 4.0 \times 10^{-22} \text{ kJ} = 4.0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = 4.0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

따라서

$$\lambda = hc/(4.0 \times 10^{-19} \text{ J})$$

$$= (6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})/(4.0 \times 10^{-19} \text{ J})$$

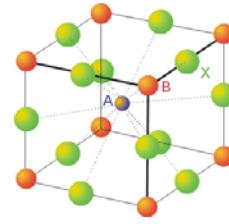
$$= 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$= 5.0 \times 10^2 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$= 5.0 \times 10^2 \text{ nm}$$

5.0 x 10² nm

10. 다음 그림은 어떤 이온화합물의 단위세포를 나타낸 것이다. 여기서 A, B는 양이온, X는 음이온을 나타낸다. (5+5+ 5+ 5+ 5+ 8=33점)



(1) 단위세포안에 있는 A, B, X의 수는?

A: 1 B: 1 X: 3

(2) 이 구조의 이름은?

Perovskite 구조

(3) 이 구조를 갖는 대표적인 이온화합물을 하나 들어라.

NaNbO₃, BaTiO₃, CaZrO₃, YAlO₃, KMGf₃, CaTiO₃,

(4) A와 X만으로는 이루어진 고체 구조는 무엇인가?

FCC (CCP)

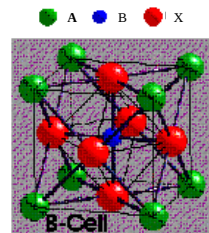
(5) B의 배위수와 배위 구조는?

배위 수: 6 배위 구조: octahedral

(6) 만일 B를 A의 위치로 이동 시킨다면 단위 세포는 어떠한 모양이 되는 지 그리고 A, B, X가 각각 그 단위세포 모양의 어떤 부분에 있는지 말하라.

단위세포 모양: **Cubic**

A: **꼭지점** B: **Cube의 중앙**
X: **면의 중앙**



11. 다음의 데이터를 이용하여 Cl의 전자친화도 (electron affinity)를 계산 하여라. (Born-Mayer 식에서 $\rho = 30 \text{ pm}$ 로 가정) (15점)

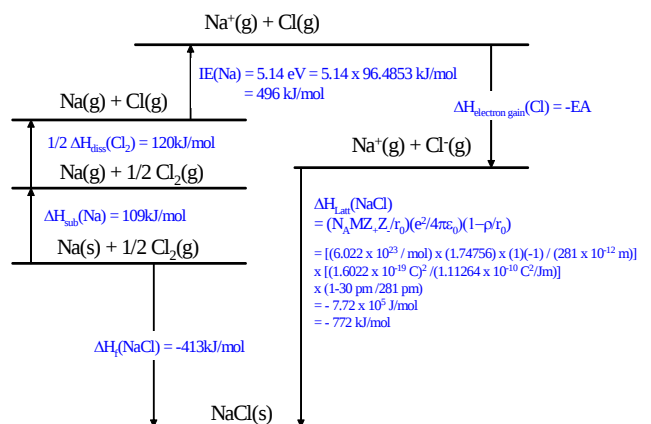
Cl₂ bond energy = 239 kJ/mol

$\Delta H_f(\text{NaCl}) = -413 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) = 109 \text{ kJ/mol}$

$\text{IE}(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$

$r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-) = 281 \text{ pm}$



$$-\Delta H_f(\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) + 1/2 \Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) + \text{IE}(\text{Na}) - \text{EA}(\text{Cl}) + \Delta H_{\text{Latt}}(\text{NaCl}) = 0$$

$$\text{EA}(\text{Cl}) = -\Delta H_f(\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) + 1/2 \Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) + \text{IE}(\text{Na}) - \Delta H_{\text{Latt}}(\text{NaCl})$$

$$= (413 + 109 + 120 + 496 - 772) \text{ kJ/mol}$$

$$= 366 \text{ kJ/mol}$$

366 kJ/mol

12. Square-planar 구조인 $[\text{PtCl}(\text{PMe}_3)_3]^+$ 를 Cl_2 와 반응 시키면 (oxidative addition) 6-배위 착물인 $[\text{PtCl}_3(\text{PMe}_3)_3]^+$ 의 두 가지 이성질체가 생긴다.

두 이성질체의 구조를 그리고 명명하라. (6+4+4=14점)

이성질체 그림		
명명	<i>fac</i> -trichlorotris(trimethylphosphine)platinum(IV)	<i>mer</i> -trichlorotris(trimethylphosphine)platinum(IV)
^{31}P NMR peak 수	1	2

13. 다음 착물의 이름 쓰거나 화학식을 쓰고 가능한 모든 이성질체를 그려라. 각 이성질체에서 특별히 구별되는 이름 (trans, cis, fac, mer, Δ , Λ)이 있으면 표시하라. enantiomer pair가 있으면 그것들도 그리고 pair임을 나타내어라. (41점)

착물	이름
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$	triamminetrichloroplatinum(IV)
이성질체 구조	
$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2]$	diaquadiiododinitritopalladium(IV)
이성질체 구조	
bis(en)cobalt(III)-μ-amido-μ-hydroxobis(en)cobalt(II)	
구조 그림 (1개)	

$[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$	dichlorobis(ethylenediamine)platinum(IV)
이성질체 구조	
$[\text{Pt}(\text{bipy})_2\text{BrCl}]^{2+}$	bis(2,2'-bipyridyl)bromochloroplatinum(IV)
이성질체 구조	

14. $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{NHR})_2(\text{PMe}_3)_2$ 는 세 가지 이성질체를 가지고 있다. W_2 는 다음 그림에서 보는 바와 같이 정육면체의 중앙에 수직으로 배열한다. Cl, N, P는 정육면체의 꼭지점에 놓인다. 정육면체의 각 면 (사각형)에는 같은 원자가 최대 2개 존재한다. 정육면체의 한 모서리에 P-P 형태 또는 N-N 형태는 없다. 세 가지 이성질체를 다음 그림위에 그리고 점군(point group)을 결정하라. (H, R, Me는 완전히 무시) (15점)

point group: C_2	point group: C_2	point group: C_i

- 여러 가지 상수 -

Al의 원자량 = 26.98 amu
Cl의 원자량 = 35.45 amu
Rb의 원자량 = 85.47 amu
F의 원자량 = 19.00 amu
1 eV = 96.4853 kJ/mol
Avogadro number = 6.022×10^{23}
Planck constant (h) = 6.6261×10^{-34} Js
광속 (c) = 2.9979×10^8 m/s
 $4\pi\epsilon_0 = 1.11264 \times 10^{-10}$ C²/Jm
e (전자의 전하량) = 1.6022×10^{-19} C
NaCl 구조의 Madelung constant = 1.74765