

(f) 다음 표는 Mn 과 F의 여러 가지 열역학적 성질에 대한 열역학 값들이다. ★ 표 들에 대하여 열역학적 변화를 화학식으로 표시하여라. [상태(고체, 액체, 기체)를 정확히 표현 할 것]

원소	열역학 성질	열역학적 변화	값 (kJ/mol)
Mn	1차 이온화에너지		717.3
	2차 이온화에너지	★	1509
	3차 이온화에너지		3248
	4차 이온화에너지		4940
	녹음열	★	12.91
	기화열		221
F	1차 이온화에너지		1681
	2차 이온화에너지		2274
	3차 이온화에너지		6050
	4차 이온화에너지		8405
	전자친화도	★ F(g) + e ⁻ → F ⁻ (g)	-328
	해리에너지(F ₂)	★	154
	기화열(F ₂)	★	6.62

화합물 Mn_xF_y 에 대하여 Born-Mayer equation은 다음과 같이 적을 수 있다. (r₀: 양이온-음이온 사이의 거리, M: Madelung constant, ρ: 30 pm = 30 x 10⁻¹² m, z_{Mn} : Mn 양이온의 전하수, z_F : F 음이온의 전하수, 예를 들어 z_{Cl-} = -1)

$$\Delta U = \frac{N_A M z_{Mn} z_F}{r_0} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

(g) (a)의 구조를 바탕으로 분석하여 하나의 Mn 이온을 중심으로 하여 첫 번째, 두 번째, 세 번째, 네 번째, 다섯 번째 가까운 이온들까지의 거리와 그 개수를 다음 표에 적어라.

	첫 번째	두 번째	세 번째	네 번째	다섯 번째
이온	F ⁻				
거리	r ₀				
수	6				

(h) (a)의 구조를 바탕으로 분석하여 하나의 Mn 이온을 중심으로 하여 첫 번째, 두 번째, 세 번째, 네 번째, 다섯 번째 가까운 이온들까지 만을 고려하였을 때의 Madelung constant 를 구하여라. (유효숫자 네 개로 표시) (위의 Born-Mayer equation은 M⁺(g) + X⁻(g) → MX(s) 의 변화에 대한 것임.)

M =

(i) r₀ = 195 pm, Mn_xF_y 의 Madelung constant = 3.3 이라고 가정하였을 때 ((g)에서 얻은 Madelung constant는 무시) Born-Mayer equation을 이용하여 격자에너지를 **kJ/mol** 단위로 구하여라. (r₀ = 195 pm)

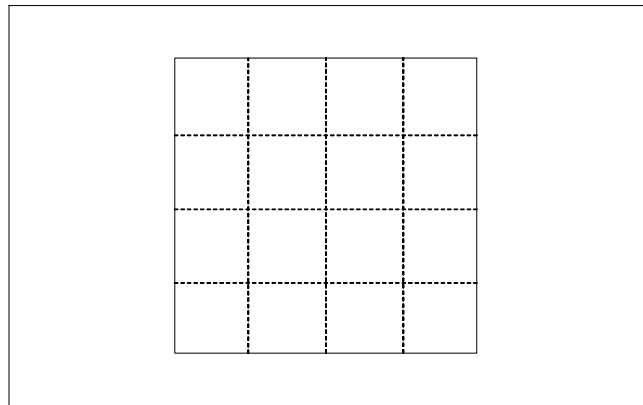
ΔU_{Latt} = kJ/mol

(j) (f)와 (i)를 근거로 하여 Mn_xF_y(s)의 형성엔탈피 (ΔH_f^o)를 **kJ/mol** 단위로 구하여라. [Born-Mayer equation은 내부 에너지의 변화 (ΔU)를 뜻하지만 엔탈피 변화량(ΔH)과 같다고 가정하고 풀 것] [Mn의 표준상태는 Mn(s), F의 표준상태는 F₂(g)]

ΔH_f = kJ/mol

4. CaF_2 결정 구조에 대하여 답하라. (10+ 16 = 26점)

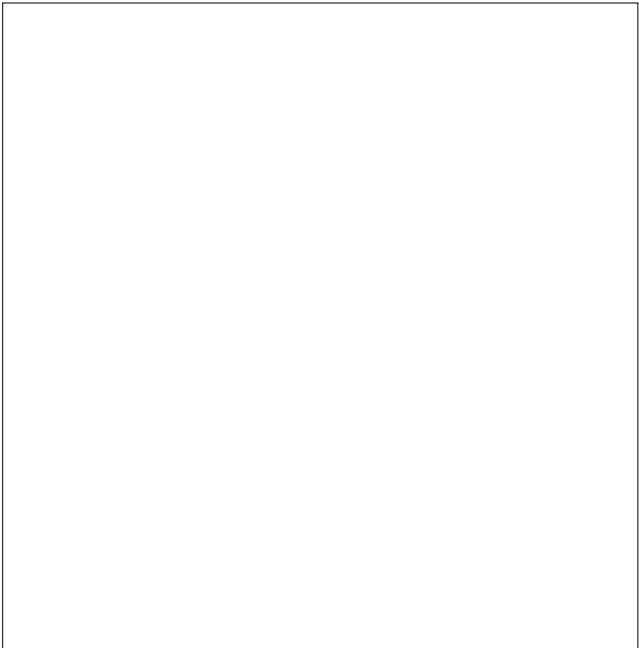
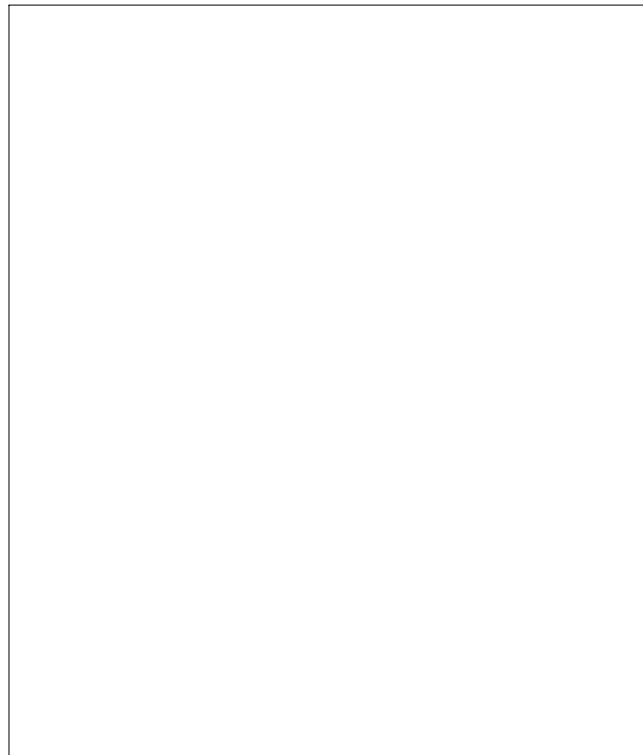
(a) 다음은 CaF_2 결정구조 단위세포의 평면 좌표이다. 이온들의 위치를 표시하라. (주의: 위치에 따라서는 숫자도 표시하여야 함)



(b) 다음 질문에 답하라.

질문	답
구조 이름 (CaF_2 의 관용명)	
양이온 만의 격자구조	
양이온으로 이루어진 격자 구조에서 음이온이 차지하는 위치에 대한 이름	
양이온 배위수	
음이온 배위수	
양이온의 배위 구조	
음이온의 배위 구조	
몇 개의 CaF_2 가 단위세포 안에 있는가?	

5. p-형 반도체와 n-형 반도체를 서로 접합시킨 p-n junction은 반도체의 재료를 적당히 선택하고 인가전압을 바르게 걸어주면 발광다이오드 (light emitting diode : LED) 로 사용할 수 있다. p-n junction이 LED로 작동하는 원리를 band (띠)를 그리고 자세히 설명하여라. (15점)

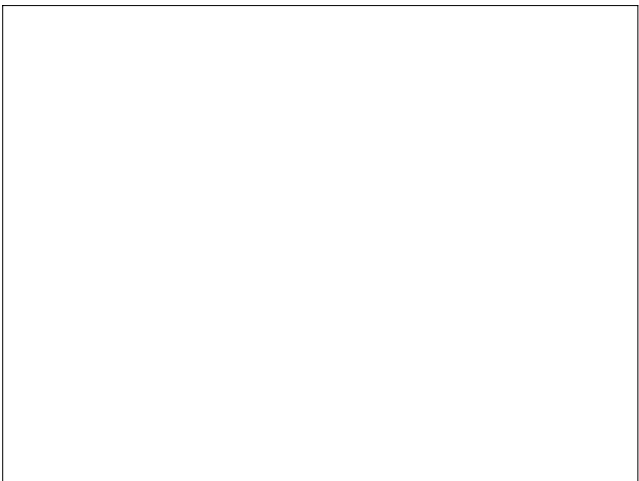


6. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 착물에 대하여 답하라. (18+ 10+ 12 = 40점)

(a)

질문	답
배위 구조 그림	
이름	
점군 (point group)	(Jahn-Teller Effect 무시하고 생각할 것)
Mn의 산화수	
3d 전자의 수	
금속과 리간드 사이의 결합을 원자가결합이론 (VBT) 으로 설명할 때, Mn에 형성되는 혼성 오비탈 이름	

(b) Mn 이온이 자유이온 상태로 있을 때 d-오비탈들은 축퇴되어 있다. Mn 이온이 위의 구조를 할 때 d-오비탈들의 에너지 준위가 어떻게 갈라지는지 그려라. (갈라진 오비탈의 d-오비탈 이름, 정식 이름을 명확히 표시하라. 갈라진 오비탈의 에너지 준위가 축퇴된 d-오비탈의 에너지 준위에 비하여 얼마 만큼 증가 또는 감소하는지 Δ 로 단위로 표시하라.)



(c) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 에 대하여 다음의 빈칸을 채워라

	high spin 이라면	low spin 이라면
전자배치		
LFSE (Δ_o)		
스핀양자수 (S)		

7. $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4]$ 착물에 대하여 답하라. (24+ 12+ 10 = 44점)

(a)

질문	답	
두 가지 가능한 이성질체 배위 구조 그림		
이름		
점군 (point group)		
Fe의 산화수		
3d 전자의 수		

(b) $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ 에 대하여 다음의 빈칸을 채워라. (6번 문항의 d-오비탈 갈라짐과 같다고 가정하고 풀어라.)

	high spin 이라면	low spin 이라면
전자배치		
LFSE (Δ_o)		
스핀양자수 (S)		

(c) 일반적으로 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ 에 대하여 분석할 때 (b)와 같이 정팔면체의 점군으로 생각하고 분석한다. 그러나 아주 정확히 생각하면 (a)에서 보았듯이 trans 형태는 다른 점군에 속한다. 축 방향으로 길이가 늘어난 것으로 가정하고 (tetragonal elongation) d-오비탈의 에너지 준위가 어떻게 갈라지는지 6(b) 문항의 답으로부터 출발하여 d-오비탈 갈라짐을 그려라. (갈라진 오비탈의 d-오비탈 이름, 정식 이름을 명확히 표시하라.)

8. $\text{M}(\text{AB})_3$ 의 모든 가능한 입체 이성질체 중에서 기하학적으로는 facial, 광학적으로는 Δ 인 것을 그려라. (AB는 비대칭의 두자리 리간드이다.) (7점)

9. Diamminebromochloroplatinum(II) 착물은 평면 구조를 가진다. (24점)

질문	답	
두 가지 가능한 이성질체 배위 구조 그림		
화학식		
점군 (point group)		
위 착물을 분석하기 위하여 ammine의 N을 ^{15}N ($I=1/2$) 으로 치환한 후 ^{15}N NMR 실험을 하였다. 각각의 이성질체로부터 얻어지는 ^{15}N NMR peak의 수는?		
^{15}N NMR peak의 수		

10. $\text{cis-}[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$ (trien= triethylenetetraamine) 의 모든 가능한 입체 이성질체 중에서 기하학적으로는 α (alpha), 광학적으로는 Δ 형태인 것의 배위 구조 그림을 그려라. (7점)

- 여러 가지 상수 -

Li의 원자량 = 6.941 amu
Avogadro number = 6.022×10^{23}
 $e^2/4\pi\epsilon_0 = 2.307 \times 10^{-28}$ Jm
Mn의 원자량 = 54.938 amu
F의 원자량 = 18.998 amu