

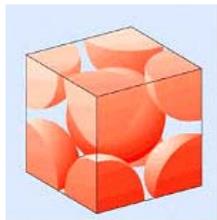
이름 _____

- 시험시간 8:00 AM-10:15 AM
- 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: 10, 시험지: 4쪽, 만점: 300점

1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (2x24 = 48점)

원자번호	원소 기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
10	Ne	Neon	18	2
11	Na	Sodium	1	3
13	Al	Aluminum	13	3
59	Pr	Praseodymium	Lanthanide	6
83	Bi	Bismuth	15	6
106	Sg	Seaborgium	6	7

2. 리튬 (Li)은 표준상태에서 고체로 존재하고 그 밀도는 535 kg/m³ 이다. 고체 상태 리튬의 원자 배열은 체심입방격자의 결정구조를 가진다. (5+ 5+ 10=20점)



(a) 리튬 원자의 반경을 r 이라고 할 때 단위세포의 부피는 어떻게 표시되는가?

리튬 원자의 반지름을 r, 단위세포 한 변의 길이를 l 이라고 하면 단위세포 대각선의 거리 = 4r 이므로 피타고라스의 정리로 부터

$$(4r)^2 = l^2 + l^2 + l^2 = 3l^2 \text{ 이므로 } l = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

따라서 단위세포의 부피 V 는 $V = l^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$

$$V = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$$

(b) 단위세포의 질량은 몇 g 인가?

Li 원자의 질량 = $m_{Li} = 6.941\text{g/mol} = 6.939\text{g}/6.022 \times 10^{23} = 1.153 \times 10^{-23} \text{ g}$
 단위세포 안에는 Li 원자 2 개(=1/8 x 8 + 1) 가 존재하므로
 단위세포의 질량 = $m = 1.153 \times 10^{-23} \text{ g} \times 2 = 2.306 \times 10^{-23} \text{ g}$

단위세포 질량 = $2.306 \times 10^{-23} \text{ g}$

$$\text{Li의 밀도} = m/V = 2.306 \times 10^{-23} \text{ g} / \left(\frac{64r^3}{3\sqrt{3}} \right) = 535 \text{ kg/m}^3$$

따라서

$$r = \left[(2.306 \times 10^{-26} \text{ kg} / 535 \text{ kg/m}^3) \times \frac{3\sqrt{3}}{64} \right]^{1/3}$$

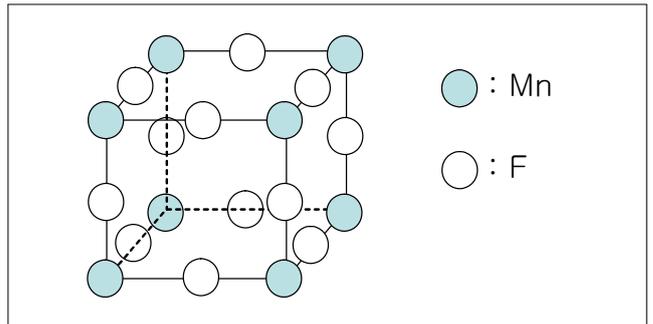
$$= 1.518 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 1.518 \text{ \AA}$$

$r = 1.518 \text{ \AA}$

3. 어떤 화합물 Mn_xF_y 의 고체 결정을 살펴보면 Mn 이온은 단순입방 (primitive cubic) 배열을 하고 F 음이온은 입방단위세포의 각 모서리의 가운데를 차지하는 구조를 가지고 있다. (주의: (a) 또는 (b) 문항이 틀리면 3 번 문항은 무조건 0점. (a), (b)의 답을 각각 3점을 주고 살 수 있다.) (5+ 5+ 4+ 4+ 4+ 8+ 12+ 10+ 5+ 10 = 67점)

(a) 아래의 단위세포 그림위에 Mn과 F의 위치를 표시하라.



(b) 화합물 Mn_xF_y 의 조성식을 써라.



(c) 화합물 Mn_xF_y 에서 Mn의 산화수와 d 전자 수를 써라?

산화수	d 전자의 수
+3	4

(d) 화합물 Mn_xF_y 에서 Mn과 F의 배위수는?

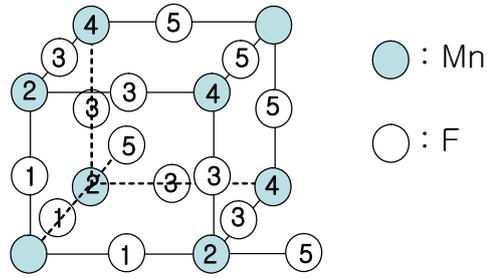
Mn의 배위수	F의 배위수
6	2

(e) 위의 화합물 Mn_xF_y 결정 구조에서 입방 단위세포의 중앙에 다른 종류의 원소 X가 위치하고 있다고 가정하면 그 때 구조는 무엇이라고 하는 가? 이 때, Mn을 제외한 F와 X로 이루어진 격자 구조는 무엇인가?

XMn _x F _y 의 구조 (이온화합물 구조 이름)	F와 X로 이루어진 구조 (F와 X 가 동일하다고 가정 하였을 때 F와 X로 이루어진 격자 구조)
페로브스카이트 (Perovskite)	면심입방격자 (Face-Centered Cubic)

(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	★ $Mn^{1+}(g) \rightarrow Mn^{2+}(g) + e^{-}$	1509
	3차 이온화에너지		3248
	4차 이온화에너지		4940
	녹음열	★ $Mn(s) \rightarrow Mn(l)$	12.91
	기화열		221
F	1차 이온화에너지		1681
	2차 이온화에너지		2274
	3차 이온화에너지		6050
	4차 이온화에너지		8405
	전자친화도	★ $F(g) + e^{-} \rightarrow F^{-}(g)$	-328
	해리에너지(F ₂)	★ $F_2(g) \rightarrow 2F(g)$	154
	기화열(F ₂)	★ $F_2(l) \rightarrow F_2(g)$	6.62



$M = 5.005$

(i) $r_0 = 195$ 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. ($r_0 = 195$ pm)

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

$$= \frac{(6.022 \times 10^{23})(3.3)(-3)}{195 \times 10^{-12} m} [2.307 \times 10^{-28} J \cdot m] \left(1 - \frac{30 \times 10^{-12} m}{195 \times 10^{-12} m} \right)$$

$$= -5968 kJ / mol$$

화합물 Mn_xF_y 에 대하여 Born-Mayer equation은 다음과 같이 적을 수 있다. (r_0 : 양이온-음이온 사이의 거리, M: Madelung constant, ρ : 30 pm = 30×10^{-12} m, z_{Mn} : Mn 양이온의 전하수, z_F : F 음이온의 전하수, 예를 들어 $z_{Cl^-} = -1$)

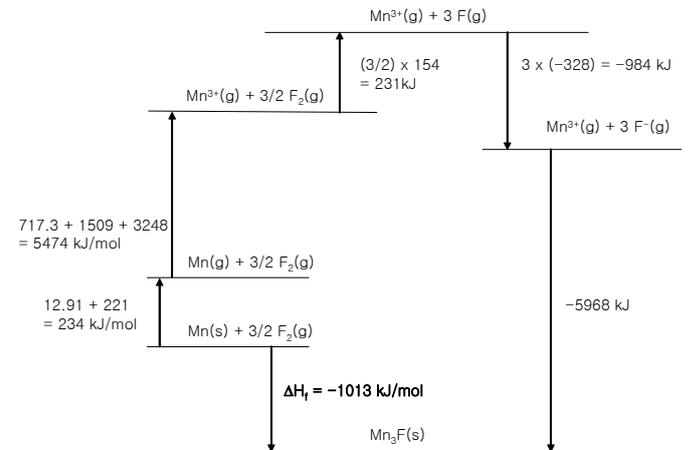
$$\Delta U = \frac{N_A M z_{Mn} z_F}{r_0} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

(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 ⁻	Mn ³⁺	F ⁻	Mn ³⁺	F ⁻
거리	r_0	$2r_0$	$\sqrt{5} r_0$	$\sqrt{8} r_0$	$3r_0$
수	6	6	24	12	30

$\Delta U_{Latt} = -5968 \text{ kJ/mol}$

(j) (f)와 (i)를 근거로 하여 $Mn_3F_8(s)$ 의 형성엔탈피 (ΔH_f°)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)]



$\Delta H_f = -1013 \text{ kJ/mol}$

(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 $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$ 의 변화에 대한 것임.)

$$\Delta U_{Coulombic} = \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \left(\frac{z_{Mn} z_F \cdot 6}{r_0} + \frac{z_{Mn} z_{Mn} \cdot 6}{2r_0} + \frac{z_{Mn} z_F \cdot 24}{\sqrt{5} r_0} + \frac{z_{Mn} z_{Mn} \cdot 12}{\sqrt{8} r_0} + \frac{z_{Mn} z_F \cdot 30}{3r_0} + \dots \right)$$

$$z_{Mn} z_{Mn} = -3 \cdot z_{Mn} z_F \text{ 이므로 } (z_{Mn} z_{Mn} = 9, z_{Mn} z_F = -3)$$

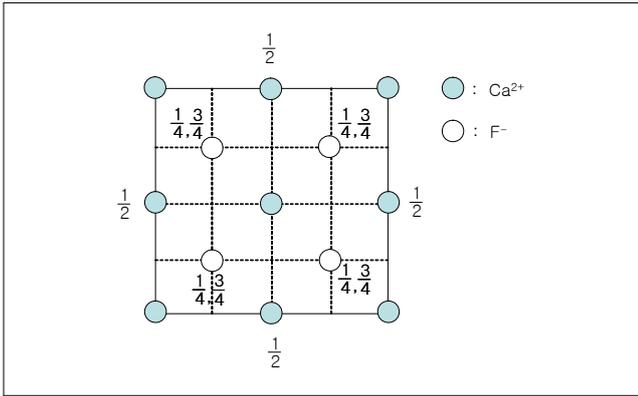
$$\Delta U_{Coulombic} = \frac{z_{Mn} z_F}{r_0} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \left(\frac{6}{1} + \frac{-3 \cdot 6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{-3 \cdot 12}{\sqrt{8}} + \frac{30}{3} + \dots \right)$$

$$= \frac{M z_{Mn} z_F}{r_0} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]$$

$$M = \frac{6}{1} + \frac{-3 \cdot 6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{-3 \cdot 12}{\sqrt{8}} + \frac{30}{3} + \dots = 5.005 + \dots$$

4. CaF₂ 결정 구조에 대하여 답하라. (10+16 = 26점)

(a) 다음은 CaF₂ 결정구조 단위세포의 평면 좌표이다. 이온들의 위치를 표시하라. (주의: 위치에 따라서는 숫자도 표시하여야 함)

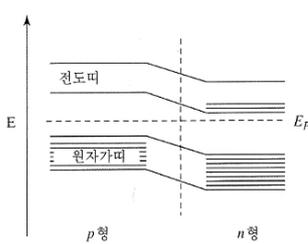


(b) 다음 질문에 답하라.

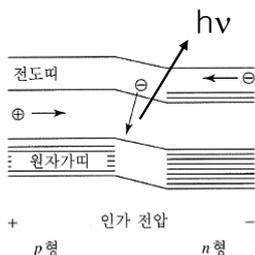
질문	답
구조 이름 (CaF ₂ 의 관용명)	Fluorite
양이온 만의 격자구조	면심입방격자 (Face-centered cubic)
양이온으로 이루어진 격자 구조에서 음이온이 차지하는 위치에 대한 이름	tetrahedral hole
양이온 배위수	8
음이온 배위수	4
양이온의 배위 구조	입방 (cubic)
음이온의 배위 구조	정사면체 (tetrahedral)
몇 개의 CaF ₂ 가 단위세포 안에 있는가?	4

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)

p-n junction을 만들면 다음 그림에서와 같이 p형 반도체의 band들의 에너지 준위가 높아지고 전자(전류)가 흐르지 않는다. (n형의 전도띠에 있는 전자는 p형의 전도띠로 건너 갈 수 없다.)



여기에 다음 그림과 같이 인가전압을 forward bias (n형 쪽에 -전압, p형 쪽에 +전압) 로 걸어주면



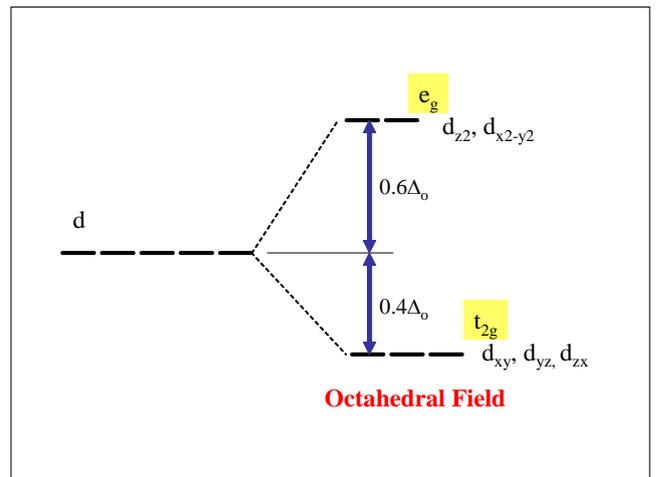
-극에서 공급되는 전자는 p-n junction에서 +극에서 공급되는 hole과 만나서 사라지면서 계속 전류가 흐를 수 있게 된다. 이 때 -극에서 오는 전자는 전도띠 (conduction band)에 있고 +극에서 오는 hole은 원자가띠 (valence band)에 있기 때문에 결국 p-n junction에서 전자는 높은 에너지 상태에서 낮은 에너지 상태로 떨어진다. 이 에너지 차이만큼이 빛으로 방출될 때 p-n junction 은 발광다이오드 (LED)로 작동할 수 있다.

6. [Mn(CN)₆]⁴⁻ 착물에 대하여 답하라. (18+10+12 = 40점)

(a)

질문	답
배위 구조 그림	
이름	hexacyanomanganate(II), hexacyanomanganate(-4)
점군 (point group)	(Jahn-Teller Effect 무시하고 생각할 것) O _h
Mn의 산화수	+2
3d 전자의 수	5
금속과 리간드 사이의 결합을 원자가결합이론 (VBT) 으로 설명할 때, Mn에 형성되는 혼성 오비탈 이름	d ² sp ³

(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. 단위로 표시하라.)

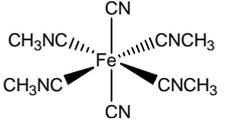
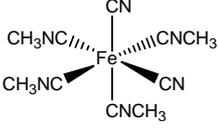


(c) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 에 대하여 다음의 빈칸을 채워라

	high spin 이라면	low spin 이라면
전자배치	$t_{2g}^3 e_g^2$	t_{2g}^5
LFSE (Δ_o)	0	$-2.0\Delta_o$
스핀양자수 (S)	5/2	1/2

7. $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4]$ 착물에 대하여 답하라. (24+ 12+ 10 = 46점)

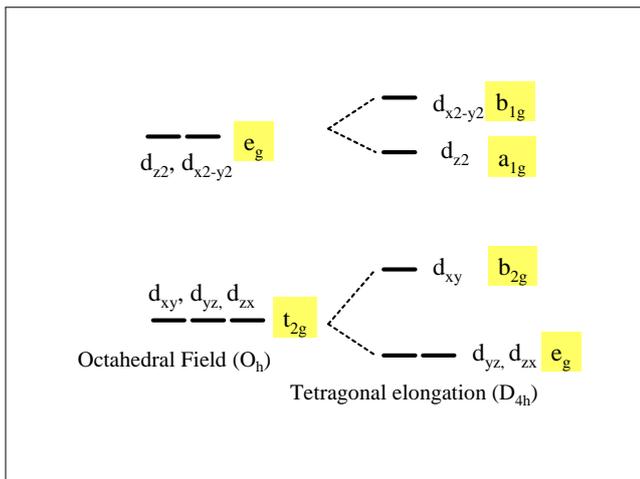
(a)

질문	답	
두 가지 가능한 이성질체 배위 구조 그림		
이름	<i>trans</i> -dicyanotetra(methyl-isocyanide)iron(II), <i>trans</i> -dicyanotetra(methyl-isocyanide)iron(0)	<i>cis</i> -dicyanotetra(methyl-isocyanide)iron(II), <i>cis</i> -dicyanotetra(methyl-isocyanide)iron(0)
점군 (point group)	D_{4h}	C_{2v}
Fe의 산화수	+ 2	
3d 전자의 수	6	

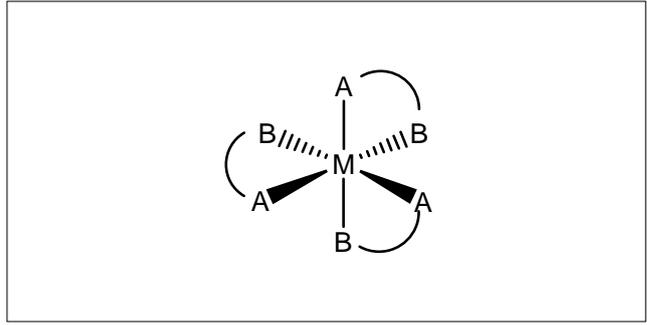
(b) $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ 에 대하여 다음의 빈칸을 채워라. (6번 문항의 d-오비탈 갈라짐과 같다고 가정하고 풀어라.)

	high spin 이라면	low spin 이라면
전자배치	$t_{2g}^4 e_g^2$	t_{2g}^6
LFSE (Δ_o)	$-0.4\Delta_o$	$-2.4\Delta_o$
스핀양자수 (S)	2	0

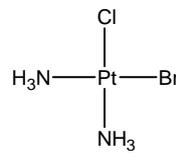
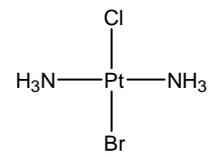
(c) 일반적으로 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ 에 대하여 분석할 때 (b)와 같이 정팔면체의 점군으로 생각하고 분석한다. 그러나 아주 정확히 생각하면 (a)에서 보았듯이 *trans* 형태는 다른 점군에 속한다. 축 방향으로 길이가 늘어난 것으로 가정하고 (tetragonal elongation) d-오비탈의 에너지 준위가 어떻게 갈라지는지 (b) 문항의 답으로부터 출발하여 d-오비탈 갈라짐을 그려라. (갈라진 오비탈의 d-오비탈 이름, 정식 이름을 명확히 표시하라.)



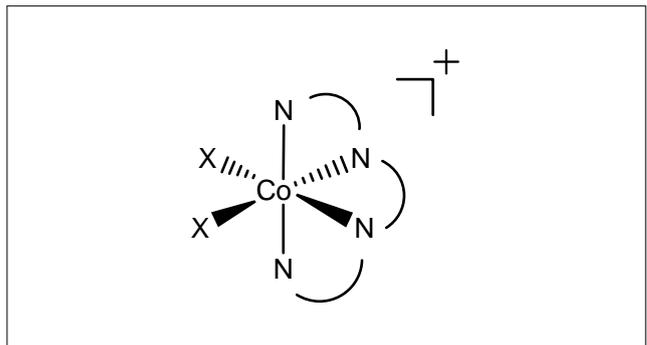
8. $M(\text{AB})_3$ 의 모든 가능한 입체 이성질체 중에서 기하학적으로는 facial, 광학적으로는 Δ 인 것을 그려라. (AB는 비대칭의 두자리 리간드이다.) (7점)



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

질문	답	
두 가지 가능한 이성질체 배위 구조 그림		
화학식	<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{BrCl}]$	<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{BrCl}]$
점군 (point group)	C_s	C_{2v}
위 착물을 분석하기 위하여 ammine의 N을 ^{15}N ($I=1/2$) 으로 치환한 후 NMR 실험을 하였다. 각각의 이성질체로부터 얻어지는 ^{15}N NMR peak의 수는?		
^{15}N NMR peak의 수	2	1

10. *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