2007년도 무기화학2 기말고사 (2007년 11월 30일)

이름_____

- 시험시간 6:30 PM-9:30 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: 5, 시험지: 5쪽

1. 다음표의 빈칸을 채우시오.

원자번호	원소 기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
12				
	Al			
		Iron		
57				
	Ho			
		Francium		

2. $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 착이온에 대한 다음 물음에 답하라. ((a),(b),(c) 중 하나라도 틀릴 경우에는 2번 문항 전체를 0점 처리 함. (a),(b),(c)의 답을 모를 경우 각 물음에 대하여 5점을 주고 답을 살 수 있다.)

(a) Cr 이온의 산화수

(b) Cr 이온의 3d 전자의 수

(c) $[Cr(CN)_6]^{4-}$에서 리간드는 센장 리간드인가, 약한장 리간드인가?

(d) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 의 이름

(e) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 의 배위구조를 그려라.

(f) $[Cr(CN)_6]^{4-}$의 구조와 결합을 원자가결합이론(Valence Bond Theory)으로 설명하여라.

(g) Cr 이온이 자유이온 상태로 있을 때 d-오비탈들은 축퇴되어 있다. $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 착이온에서는 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 얼마만큼 증가 또는 감소하는지 $\triangle_o$ 단위로 표시하라. 또한 기저상태 d 전자배치를 화살표로 그려 넣어라.)

(h) (g)에 근거하여 $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 의 LFSE은 얼마인지 $\triangle_o$ 단위로 표시하라.

$\triangle_o$

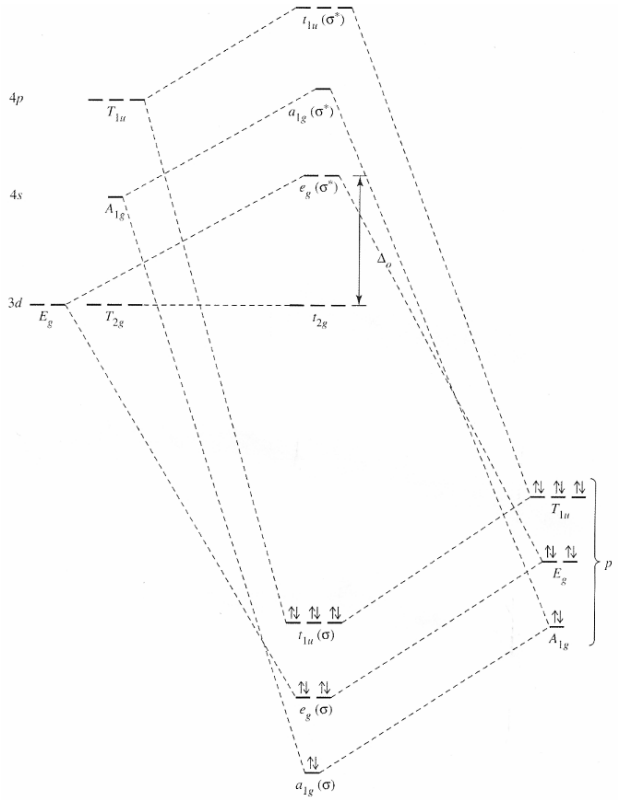
(i) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 의 리간드는 π-acceptor(π-받게) 리간드이다. <u>본 물음에서는 리간드의 σ-donor(σ-주게) 오비탈만을 고려하자.</u> 각겹침모델(angular overlap model)을 사용하여 착물에서 (g)와 같이 갈라진 d-오비탈 사이의 에너지 차이($\triangle_o$)가 얼마인지 e_σ 단위로 표시하라. 또 리간드의 σ-오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 낮아지는지 e_σ 단위로 표시하라. 따라서, 전체적으로 자유 Cr 이온과 리간드로 각각 존재할 때와 비교하여 $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 착물을 형성하면 얼마만큼의 에너지가 낮아지는지 e_σ 단위로 표시하라. (관련된 오비탈들의 에너지 준위를 모두 그리고 상관관계도 표시하라.) (표 10-11,12 참조)

그림	
전체적으로 착물을 형성할 때 낮아지는 에너지	

(j) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 의 리간드는 π-acceptor(π-받게) 리간드이다. <u>본 물음에서는 리간드의 σ-donor(σ-주게) 오비탈과 π-acceptor 오비탈을 모두 고려하자.</u> 각겹침모델(angular overlap model)을 사용하여 착물에서 (g)와 같이 갈라진 d-오비탈 사이의 에너지 차이($\triangle_o$)가 얼마인지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하라. 리간드의 σ-오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 낮아지는지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하라. 리간드의 π-acceptor 오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 높아지는지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하라. 따라서, 전체적으로 자유 Cr 이온과 리간드로 각각 존재할 때와 비교하여 $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 착물을 형성하면 얼마만큼의 에너지가 낮아지는지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하라. (관련된 오비탈들의 에너지 준위를 모두 그리고 상관관계도 표시하라.) (표 10-11,12 참조)

그림	
전체적으로 착물을 형성할 때 낮아지는 에너지	

(k) 다음 그림은 $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 의 결합을 Ligand Field Theory로 설명할 때 사용하는 분자궤도함수의 에너지 준위도 이다.



$e_g(\sigma^*)$ 오비탈의 모양을 그려라. (그림1, 표1 참조)

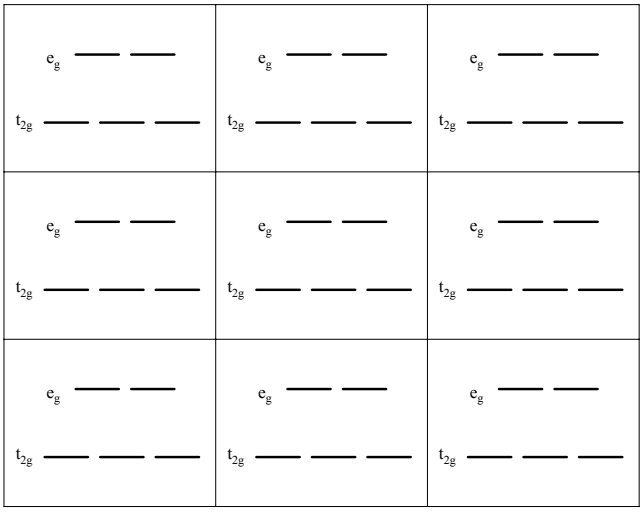
(l) 자유 Cr 이온에 대하여 답하라.

모든 항 기호 중에서 L (total angular momentum) 값이 가장 큰 항의 항 기호는? (J 포함하지 말고 기호를 표시할 것)	
L 값이 가장 큰 항의 항 기호에 포함된 microstate의 개수	
기저상태 항 기호 (J 불포함)	
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	

(m) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 착이온에 대하여 답하라. (그림 11-7 참조)

기저상태 항 기호	
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	
기저상태와 스핀 다중도가 같은 여기상태 항을 모두 써라.	

(n) 물음(m)의 '기저상태 항 기호에 포함된 microstate' 들 중에서 M_S 값이 -1 인 microstate 들의 전자 배치를 다음 그림 위에 화살표로 그려라. (그림의 수는 필요 이상으로 많이 그려 놓았으니 필요한 만큼만 그릴 것)



(o) 원칙적으로 $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 착이온은 몇 개의 흡수선을 가지겠는가? (실제는 line broadening 때문에 흡수선들이 분해되지 않음)

(p) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 착이온에서는 약한 Jahn-Teller Effect 가 일어난다. 정팔면체 구조의 착물에 대한 d-오비탈 갈라짐의 그림(물음 (g) 참조)으로부터 출발하여 $[Cr(CN)_6]^{4-}$에서 Jahn-Teller Effect 가 일어나는 이유를 쓰고, 또한 tetragonal elongation이 일어날지 혹은 compression이 일어날지를 예측하고 그 이유를 써라. (답은 Jahn-Teller Effect에 의한 d-오비탈 갈라짐을 에너지 준위의 그림으로 그린 것도 있어야 함)

3. 다음의 구조를 그려라.

cis-dichloroethylendiamine platinum(II)	
$[Ir(NH_3)_3Cl_3]$ (두가지 이성질체의 구조)	

4. $[VF_6]^{3-}$는 14800 cm^{-1}와 23250 cm^{-1}에서 두 개의 흡수선을 갖는다. (세번째 흡수선은 자외선 영역)

(a) 그림 11-7의 여러 Tanabe-Sugano diagram 중에서 해당하는 diagram을 찾아 diagram 위에 두 흡수선이 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는지 화살표로 표시하여라.

(b) $\triangle_o$ 값과 Racah parameter(B) 값을 계산하여라.

$\triangle_o$	cm^{-1}
B	cm^{-1}

5. 다음의 데이터가 있다. (그림 11-7 참조)

착물	흡수선 (cm^{-1})		
	A	B	C
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8,500	15,400	26,000
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10,750	17,500	28,200
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	7,728	12,970	24,038
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	7,576	12,738	23,809

(a) 흡수선 A, B, C는 각각 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는가?

A	
B	
C	

(b) 각 착물에 대하여 $\triangle_o$ 값이 어떻게 되는지 적어라. (계산과정은 생략하라.)

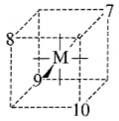
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	cm^{-1}

(c) (b)의 결과를 바탕으로 위 Ni 착물에 있는 리간드들 사이의 spectrochemical series 의 순서를 부등호를 사용하여 써라.

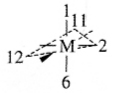
한 학기 동안 수고하였습니다. 성적은 웹사이트 bh.knu.ac.kr/~leehi 에 12월 3일~8일 사이에 공고될 예정이니 웹사이트를 꼭 확인하기 바랍니다.

표 10-11
각겹침 변수들: 시그마 상호 작용

정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

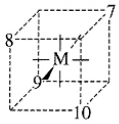
배위수(CN)	모양	위치들
2	선형	1, 6
3	삼각형	2, 11, 12
3	T 모양	1, 3, 5
4	정사면체	7, 8, 9, 10
4	평면사각형	2, 3, 4, 5
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6

금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용
(e_σ 단위로 표시)

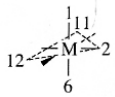
리간드 위치	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
6	1	0	0	0	0
7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
8	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
9	0	0	$\frac{1}{3}$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

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

금속 d 궤도함수의 파이 상호 작용
(e_π 단위로 표시)

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	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

그림 1. Symmetry Adapted Orbitals

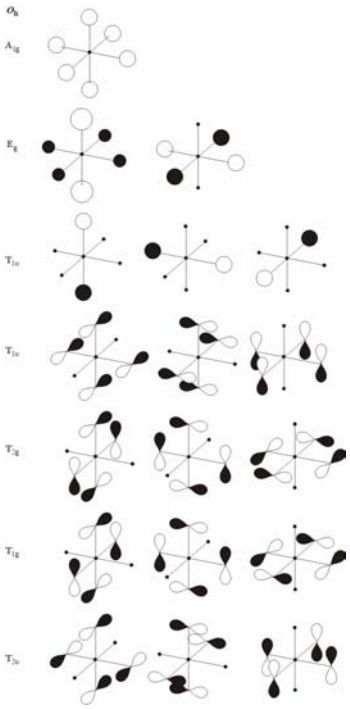


표 1. O_h Character Table

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0	
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	

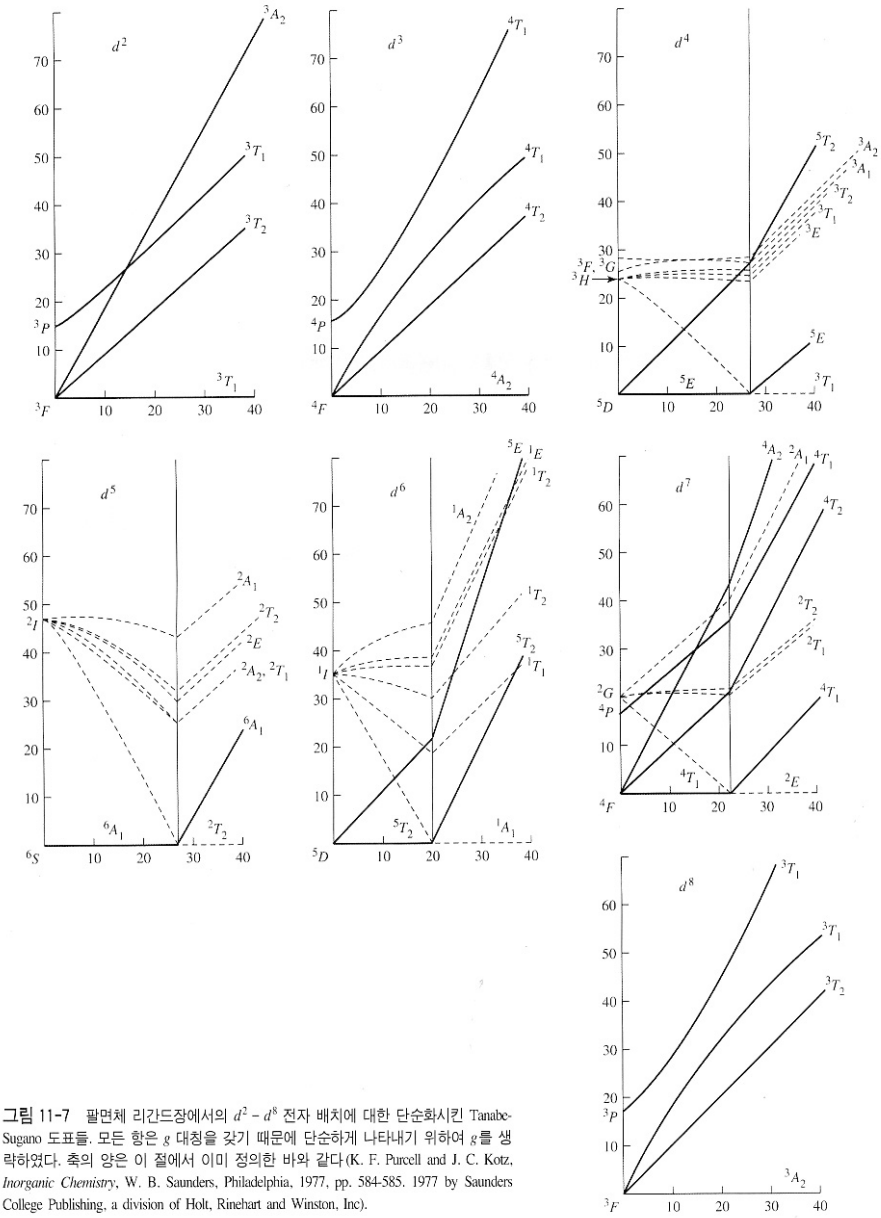


그림 11-7 팔면체 리간드장에서의 $d^2 - d^8$ 전자 배치에 대한 단순화시킨 Tanabe-Sugano 도표들. 모든 항은 g 대칭을 갖기 때문에 단순하게 나타내기 위하여 g를 생략하였다. 축의 양은 이 절에서 이미 정의한 바와 같다(K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 584-585. 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt, Rinehart and Winston, Inc).