

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, 만점: 286점

1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (2 x 24 = 48점)

원자번호	원소 기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
12	Mg	Magnesium	2(2A)	3
13	Al	Aluminum Aluminium	13(3A)	3
26	Fe	Iron	8(8B)	4
57	La	Lanthanum	Lanthanum	6
67	Ho	Holmium	Lanthanum	6
87	Fr	Francium	1	7

2.  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  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.) (3+3+3+5+5+15+15+5+20+20+10+20+15+10+5+15 = 169점)

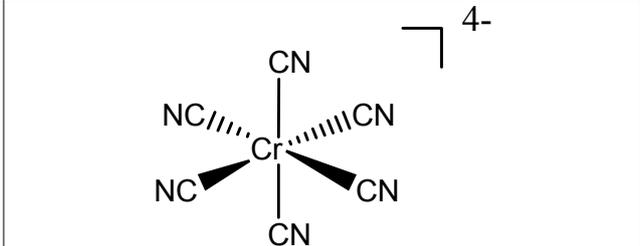
(a) Cr 이온의 산화수

(b) Cr 이온의 3d 전자의 수

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

(d)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 이름

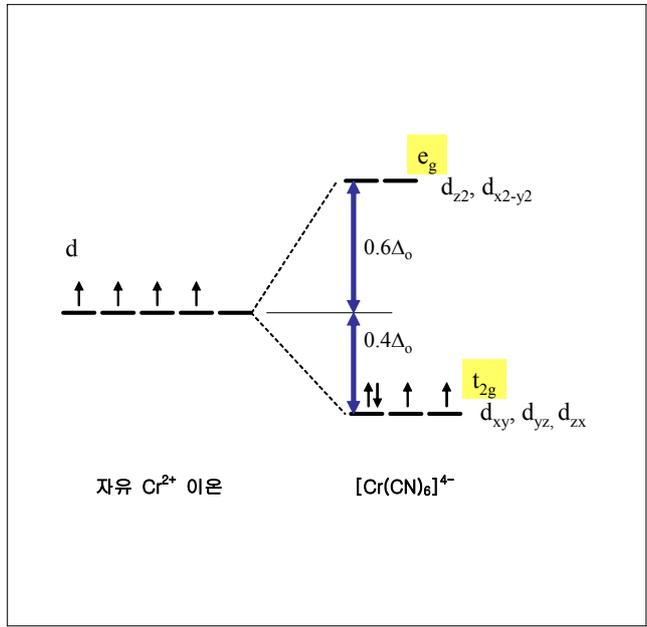
(e)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 배위구조를 그려라.



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

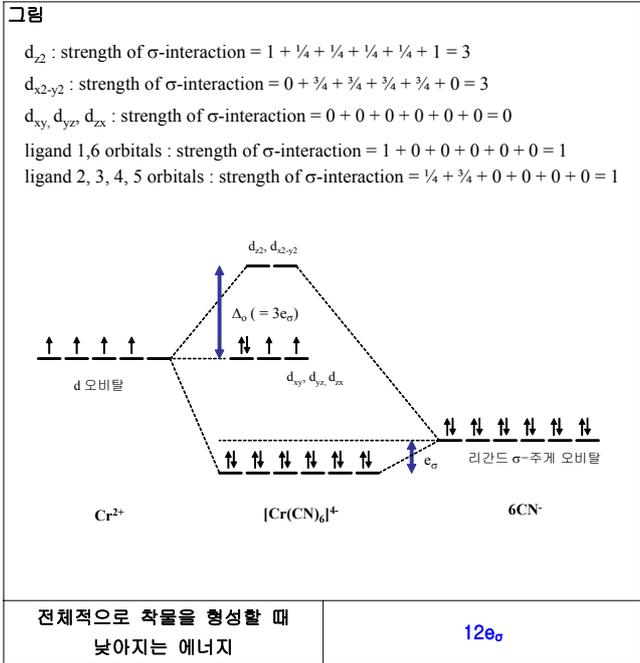
다음 그림 1과 같이  $\text{Cr}^{2+}$  이온에서 3d 오비탈 2 개, 4s 오비탈 1 개, 3p 오비탈 3 개가 혼성하여  $d^2sp^3$  혼성오비탈 6개를 만든다. 이 6 개의 오비탈은 그림 2와 같이 Cr을 중심으로 정육면체 배열을 한다. 비어 있는 각  $d^2sp^3$  혼성오비탈과 각  $\text{CN}^-$  리간드의 비공유(고립) 전자쌍이 들어있는 오비탈이 overlap 하고, 이 overlap된 6개의 오비탈들에 리간드로부터 온 6 쌍의 비공유 전자쌍이 들어가게 되어 정팔면체 배위구조를 가지는  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착이온을 형성한다.

(g) Cr 이온이 자유이온 상태로 있을 때 d-오비탈들은 축퇴되어 있다.  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  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  $\Delta_0$  단위로 표시하라. 또한 기저상태 d 전자배치를 화살표로 그려 넣어라.)

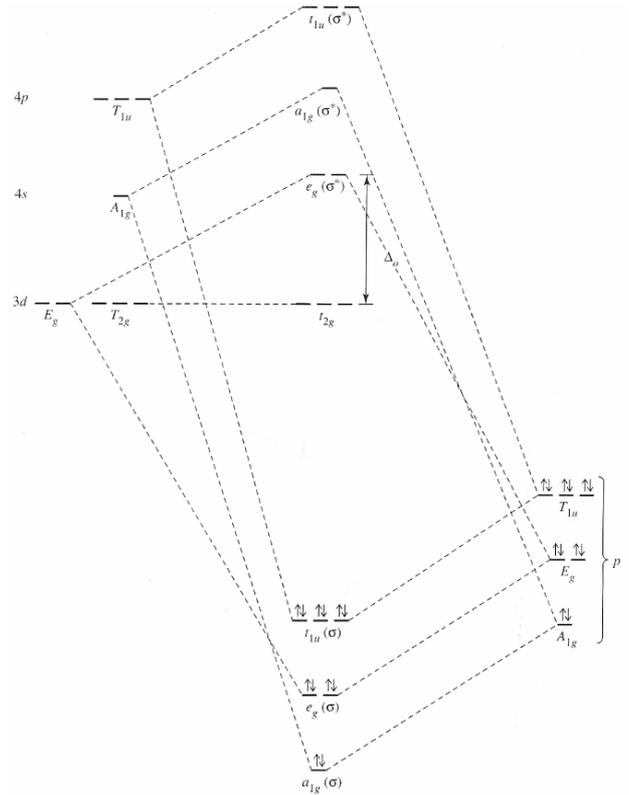


(h) (g)에 근거하여  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 LFSE은 얼마인지  $\Delta_0$  단위로 표시하라.

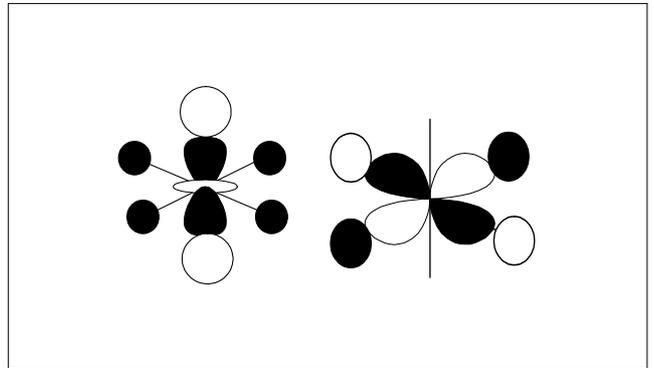
(i)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  의 리간드는  $\pi$ -acceptor( $\pi$ -받개) 리간드이다. 본 물음에서는 리간드의  $\sigma$ -donor( $\sigma$ -주개) 오비탈만을 고려하자. 각결침모델(angular overlap model)을 사용하여 착물에서 (g)와 같이 갈라진 d-오비탈 사이의 에너지 차이( $\Delta_o$ )가 얼마인지  $e_o$  단위로 표시하라. 또 리간드의  $\sigma$ -오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 낮아지는지  $e_o$  단위로 표시하라. 따라서, 전체적으로 자유 Cr 이온과 리간드로 각각 존재할 때와 비교하여  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착물을 형성하면 얼마만큼의 에너지가 낮아지는지  $e_o$  단위로 표시하라. (관련된 오비탈들의 에너지 준위를 모두 그리고 상관관계도 표시하라.) (표 10-11,12 참조)



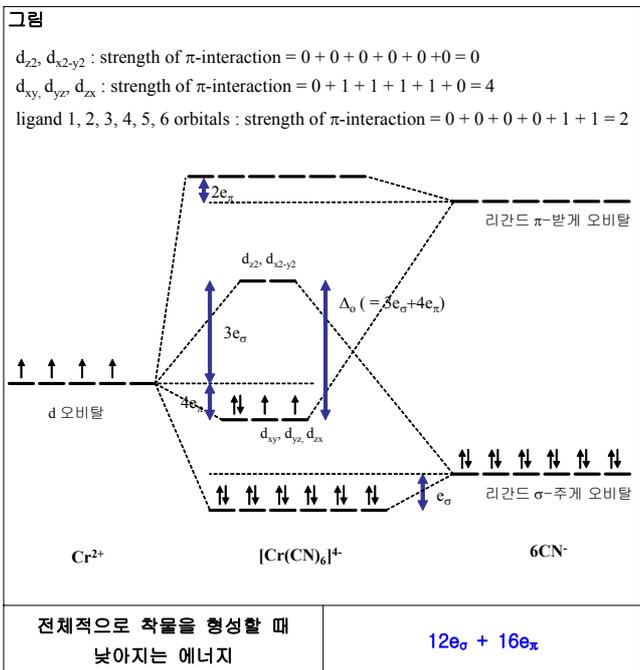
(k) 다음 그림은  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  의 결함을 Ligand Field Theory로 설명할 때 사용하는 분자궤함수의 에너지 준위도 이다.



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



(j)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  의 리간드는  $\pi$ -acceptor( $\pi$ -받개) 리간드이다. 본 물음에서는 리간드의  $\sigma$ -donor( $\sigma$ -주개) 오비탈과  $\pi$ -acceptor 오비탈을 모두 고려하자. 각결침모델(angular overlap model)을 사용하여 착물에서 (g)와 같이 갈라진 d-오비탈 사이의 에너지 차이( $\Delta_o$ )가 얼마인지  $e_o$  와  $e_\pi$  단위로 표시하라. 리간드의  $\sigma$ -오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 낮아지는지  $e_o$  와  $e_\pi$  단위로 표시하라. 리간드의  $\pi$ -acceptor 오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 높아지는지  $e_o$  와  $e_\pi$  단위로 표시하라. 따라서, 전체적으로 자유 Cr 이온과 리간드로 각각 존재할 때와 비교하여  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착물을 형성하면 얼마만큼의 에너지가 낮아지는지  $e_o$  와  $e_\pi$  단위로 표시하라. (관련된 오비탈들의 에너지 준위를 모두 그리고 상관관계도 표시하라.) (표 10-11,12 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)	<b><math>1I</math></b>
L 값이 가장 큰 항의 항 기호에 포함된 microstate의 개수	<b>13</b>
기저상태 항 기호 (J 불포함)	<b><math>5D</math></b>
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	<b>25</b>

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

기저상태 항 기호	<b><math>3T_{1g}</math></b>
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	<b>9</b>
기저상태와 스핀 다중도가 같은 여기상태 항을 모두 써라.	<b><math>3E_g, 3T_{1g}, 3T_{2g}, 3A_{1g}, 3A_{2g}</math></b>

(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)

$e_g$ ——— $t_{2g}$ $\uparrow\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$	$e_g$ ——— $t_{2g}$ $\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\downarrow$	$e_g$ ——— $t_{2g}$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$e_g$ ——— $t_{2g}$ ———	$e_g$ ——— $t_{2g}$ ———	$e_g$ ——— $t_{2g}$ ———
$e_g$ ——— $t_{2g}$ ———	$e_g$ ——— $t_{2g}$ ———	$e_g$ ——— $t_{2g}$ ———

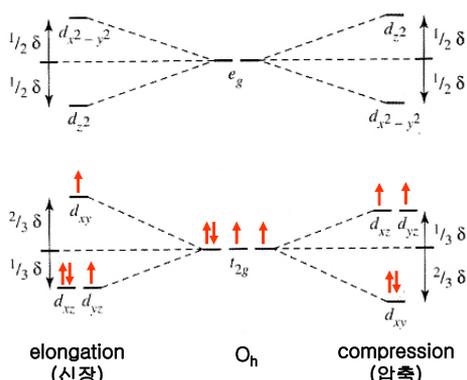
(o) 원칙적으로  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착이온은 몇 개의 흡수선을 가지겠는가? (실제는 line broadening 때문에 흡수선들이 분해되지 않음)

5

(p)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착이온에서는 약한 Jahn-Teller Effect 가 일어난다. 정팔면체 구조의 착물에 대한 d-오비탈 갈라짐의 그림(물음 (g) 참조)으로부터 출발하여  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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)

정팔면체  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착이온의 기저상태 전자배치는 아래 가운데 그림에 나타난 바와 같이  $t_{2g}^4$  이다. 이 경우 3개의 동등한(축퇴된)  $t_{2g}$  오비탈에는 각각 2개, 1개, 1개의 전자가 배치되어 3개 오비탈의 전자배치가 동등하지 않게 된다. 이러한 상황을 피하기 위하여 착이온은 좀 더 대칭성이 낮아지는 방향으로 구조가 변하여  $t_{2g}$  오비탈의 축퇴성을 없애는 동시에 더 낮은 에너지 상태로 된다.

아래 왼쪽 그림과 오른쪽 그림은  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착이온에 있어서 축방향으로(tetragonal) 신장(elongation)될 때와 압축(compression)될 때의 전자 배치이다. 압축될 때는 축퇴된  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  오비탈의 전자배치가 동등하게 되고 에너지적으로는 정팔면체 구조에 비하여  $(2/3)\delta$  [=  $2x(1/3)\delta - 2x(2/3)\delta$ ] 만큼 낮아진다. 신장될 때는 축퇴된  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  오비탈의 전자배치가 여전히 동등하지 않고 에너지적으로는 정팔면체 구조에 비하여  $(1/3)\delta$  [=  $1x(2/3)\delta - 3x(1/3)\delta$ ] 만큼 낮아진다. 따라서  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  착이온에서는 축방향으로 압축(tetragonal compression)이 일어난다. (신장이 일어난다면 축퇴된  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  오비탈이 또다시 비대칭의 전자배치를 한다. 이를 피하기 위하여 2차적인 Jahn-Teller Effect가 일어나  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  오비탈의 축퇴가 없어지는 경우를 생각해 볼 수 있다. 그러나 이 경우 일어나기 어렵다.)

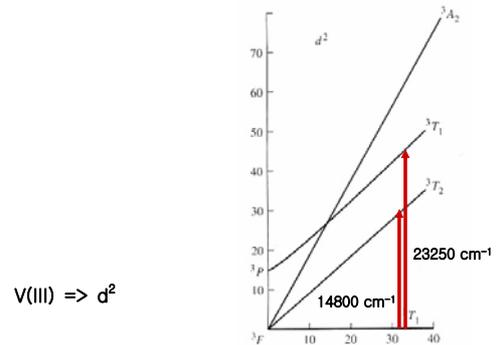


3. 다음의 구조를 그려라. (3 x 5 = 15점)

<i>cis</i> -dichloroethylenediamine platinum(II)	
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ (두가지 이성질체의 구조)	

4.  $[\text{VF}_6]^{3-}$ 는  $14800 \text{ cm}^{-1}$ 와  $23250 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 흡수선을 갖는다. (세번째 흡수선은 자외선 영역) (10+15 = 25점)

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



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

$v_1 = 14800 \text{ cm}^{-1}$   
 $v_2 = 23250 \text{ cm}^{-1}$   
 $v_2/v_1 = 1.57$

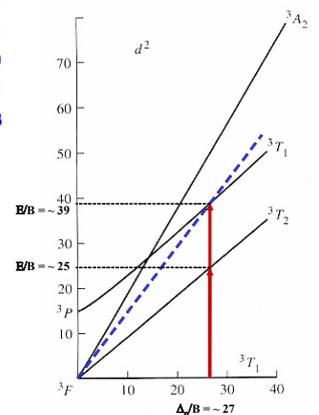
오른쪽 그림에서  ${}^3T_{2g}$ 의 에너지준위선은 직선이다. 기울기가  ${}^3T_{2g}$ 의 에너지준위선의 1.57배인 직선(파란색 점선)을 원점에서 출발하여 그곳  ${}^3T_{1g}$ 의 에너지준위선과의 교점을 찾으면  $\Delta_o/B = \sim 27$  이다.

따라서

$E(v_2)/B = \sim 39$   
 $E(v_1)/B = \sim 25$

$E(v_2) = 23250 \text{ cm}^{-1}$  이므로  
 $B = 6.0 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$   
 $E(v_1) = 14800 \text{ cm}^{-1}$  이므로  
 $B = 5.9 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$   
 $B$ 의 평균값은  $6.0 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$  이다.

$\Delta_o = 27B = 16000 \text{ cm}^{-1}$



$\Delta_o$	$16000 \text{ cm}^{-1}$
B	$6.0 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$

5. 다음의 데이터가 있다. (그림 11-7 참조) (9+10+10 = 29점)

착물	흡수선 (cm <sup>-1</sup> )		
	A	B	C
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	8,500	15,400	26,000
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	10,750	17,500	28,200
[Ni(OS(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	7,728	12,970	24,038
[Ni(dma) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	7,576	12,738	23,809

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

A	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$
B	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$
C	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

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

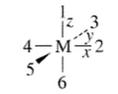
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	8,500 cm <sup>-1</sup>
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	10,750 cm <sup>-1</sup>
[Ni(OS(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	7,728 cm <sup>-1</sup>
[Ni(dma) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	7,576 cm <sup>-1</sup>

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

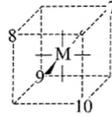
$NH_3 > H_2O > OS(CH_3)_2 > dma$
----------------------------------

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

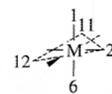
표 10-11  
각결점 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용 (e<sub>σ</sub> 단위로 표시)

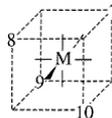
배위수 (CN)	모양	위치들
2	선형	1, 6
3	삼각형	2, 11, 12
3	T 모양	1, 3, 5
4	정사면체	7, 8, 9, 10
4	평면사각형	2, 3, 4, 5
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6

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

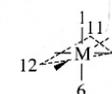
표 10-12  
각결점 변수들: 파이 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 파이 상호 작용 (e<sub>π</sub> 단위로 표시)

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

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	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
8	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
9	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
10	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
11	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

