

이름 _____

- 시험시간 10:30 PM - 13:30 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: 7, 시험지: 6쪽, 만점: 288 점

1. (2 x 24 = 48점) 다음표의 빈칸을 채우시오.

원자번호	원소 기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
33	As	Arsenic	15(5A)	4
34	Se	Selenium	16(6A)	4
42	Mo	Molybdenum	6(6B)	5
80	Hg	Mercury(Hydragyrum)	12(2B)	6
87	Fr	Francium	1(1A)	7
89	Ac	Actinium	Actinide	7

2. (5 + 5 + 15 + 5 + 5 + 5 + 25 + 5 + 12 + 9 + 5 + 10 + 10 + 20 = 136점) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온은 사면체 배위 구조를 가진다. $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 대한 다음 물음에 답하라. ((a), (b) 중 하나라도 틀릴 경우에는 2번 문항 전체를 0 점 처리 함. (a), (b) 의 답을 모를 경우 각 물음에 대하여 5점을 주고 답을 살 수 있다.)

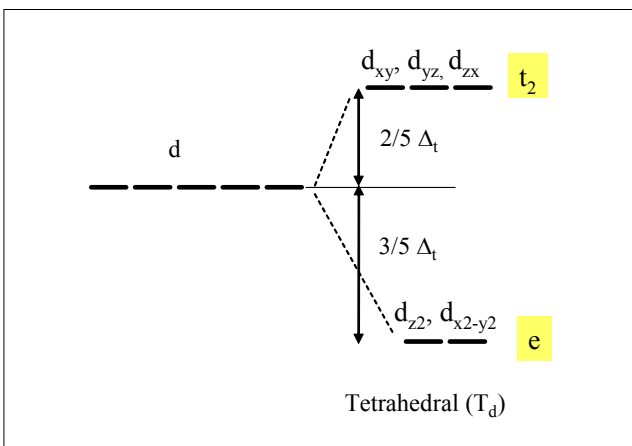
(a) Fe 이온의 산화수

+4

(b) Fe 이온의 3d 전자의 수

4

(c) Fe 이온이 자유이온 상태로 있을 때 d-오비탈들은 축퇴되어 있다. Fe 이온이 정사면체 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_t 단위로 표시하라.)



(d) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 에서 LFSE(ligand field stabilization energy)는 얼마인가?

LSFE = $-2/5 \Delta_t$

(e) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 에서 d 전자의 전자배치를 (c)에 근거하여 써라.

$e^2 t_2^2$

(f) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 의 스핀 양자수는?

S = 2

(g) oxo 이온(산소이온) π -주게 리간드 이다. 각겹침모델(Angular overlap model)을 이용하여 착물에서 (c)와 같이 갈라진 d-오비탈 사이의 에너지 차이(Δ_t)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 -donor 오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 낮아지는지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하라. 따라서, 전체적으로 자유 Fe 이온과 리간드로 각각 존재할 때와 비교하여 $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착물을 형성하면 얼마만큼의 에너지가 낮아지는지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하라. (관련된 오비탈들의 에너지 준위를 모두 그리고 상관관계도 표시하라.)

그림

사면체 배위 구조이므로 표 10-11, 12에서

각 d-오비탈과 리간드 σ -donor 오비탈들 사이의 σ -상호작용의 세기는

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}: 0 + 0 + 0 + 0 = 0$$

$$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}: 1/3 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = 4/3 e_\sigma$$

각 d-오비탈과 리간드 π -donor 오비탈 사이의 π -상호작용의 세기는

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}: 2/3 + 2/3 + 2/3 + 2/3 = 8/3 e_\pi$$

$$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}: 2/9 + 2/9 + 2/9 + 2/9 = 8/9 e_\pi$$

따라서 각 d-오비탈과 리간드 사이의 σ -, π -상호작용 세기의 합은

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}: 8/3 e_\pi$$

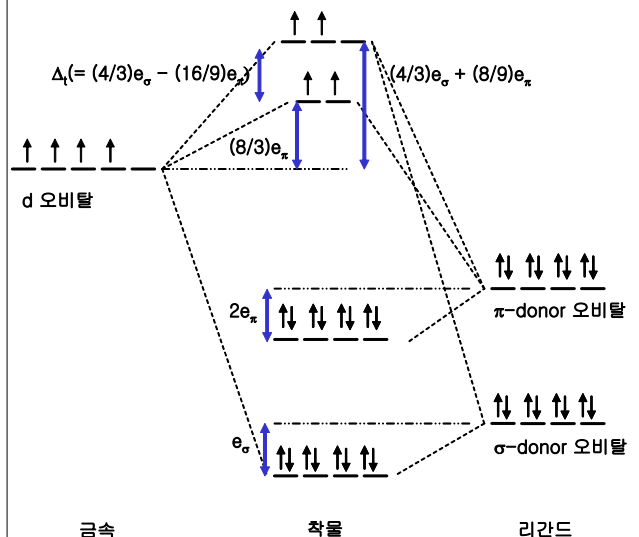
$$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}: 4/3 e_\sigma + 8/9 e_\pi$$

각 리간드 σ -donor 오비탈과 d-오비탈들 사이의 σ -상호작용의 세기는

$$\text{리간드 } 7,8,9,10: 0 + 0 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = e_\sigma$$

각 리간드 π -donor 오비탈과 d-오비탈 사이의 π -상호작용의 세기는

$$\text{리간드 } 7,8,9,10: 2/3 + 2/3 + 2/9 + 2/9 + 2/9 = 2e_\pi$$



전체적으로 착물을 형성할 때 낮아지는 에너지

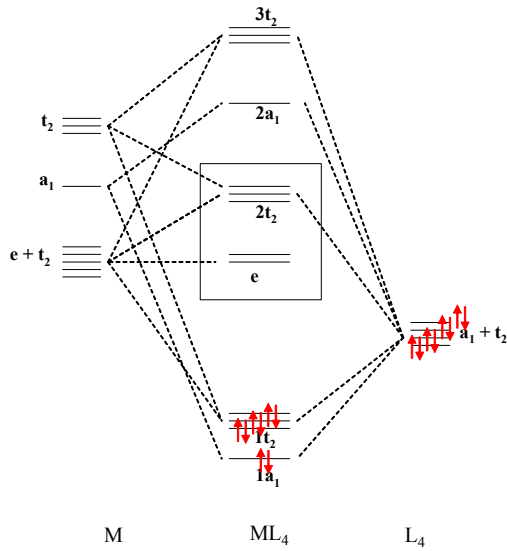
$$= 8 \times e_\sigma + 8 \times 2e_\pi - 2 \times (4/3 e_\sigma + 8/9 e_\pi) - 2 \times 8/3 e_\pi$$

$$= 16/3 e_\sigma - 80/9 e_\pi$$

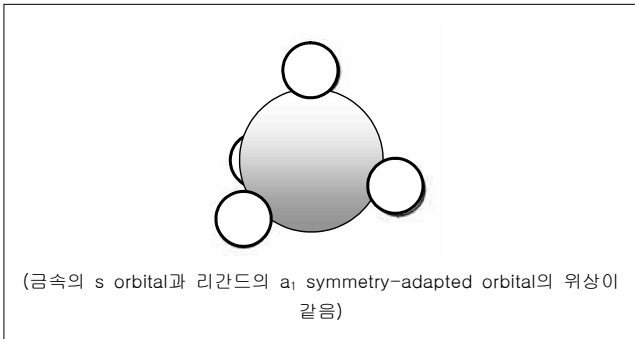
전체적으로 착물을 형성할 때
낮아지는 에너지

$$16/3 e_\sigma - 80/9 e_\pi$$

(h) 다음 그림은 $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 의 결합을 Ligand Field Theory로 설명할 때 사용하는 분자궤도함수의 에너지 준위도이다. (리간드의 σ -주개 오비탈만을 고려하였을 경우임)



$1a_1$ 오비탈의 모양을 그려라.



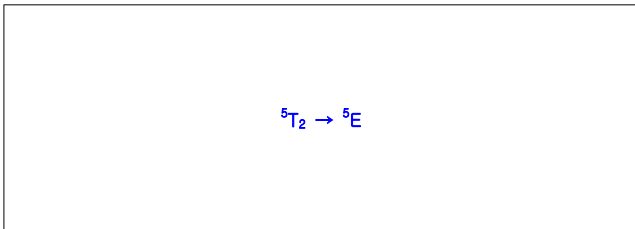
(i) 자유 Fe 이온에 대하여 답하라.

모든 항 기호 중에서 L (total angular momentum) 값이 가장 큰 항의 항 기호는? (J 포함하지 말고 기호를 표시할 것)	$1I$
L 값이 가장 큰 항의 항 기호에 포함된 microstate의 개수	13
기저상태 항 기호 (J 불포함)	$5D$
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	25

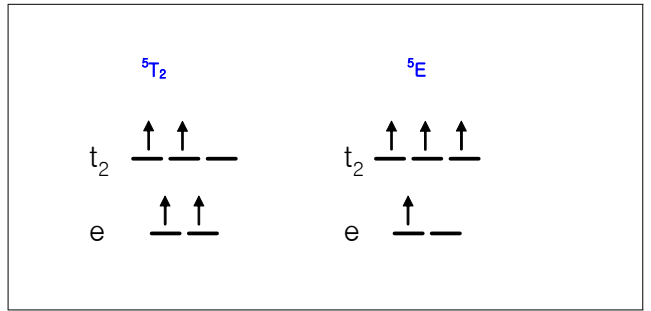
(j) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온에 대하여 답하라.

기저상태 항 기호	$5T_2$
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	15
기저상태와 스핀 다중도가 같은 여기상태 항을 모두 써라.	$5E$

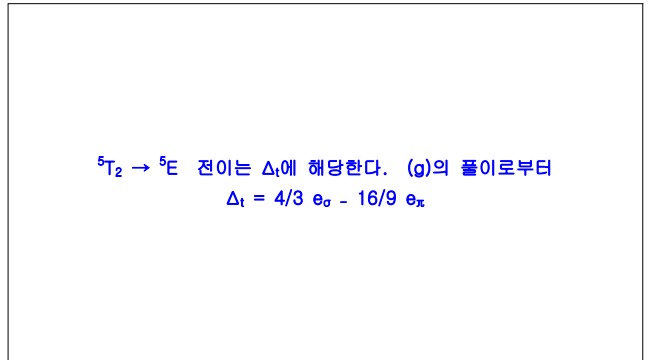
(k) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온은 몇 개의 흡수선을 가지겠는가? 그리고 각각의 흡수선은 어느 상태(항)에서 어느 상태(항)로의 전이인가? (항기호 정확히 표시)



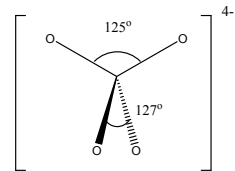
(l) (k)에 쓴 모든 상태(항)들의 전자배치를 그려라. ((h) 그림의 네모 안 참조)



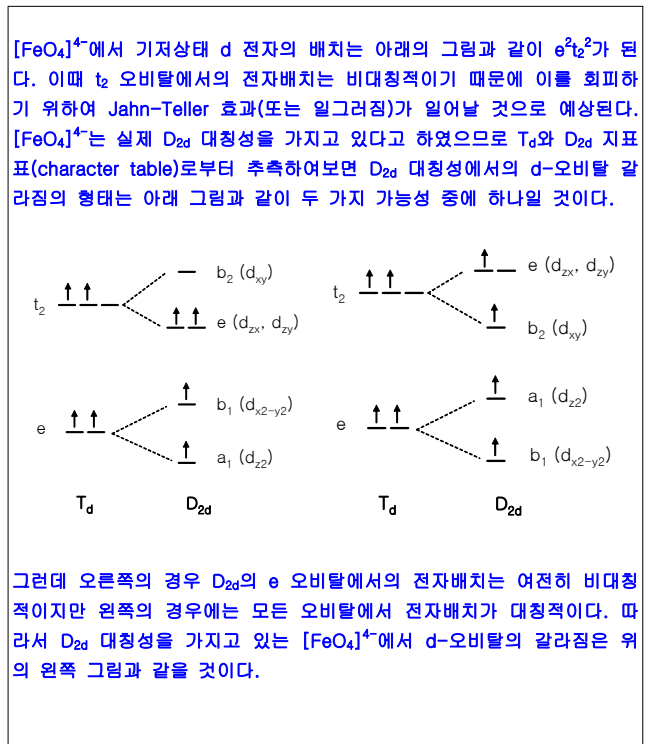
(m) (g)의 각점칭모델을 사용하여 (k)의 각 전이는 얼마만큼의 에너지에 해당하는지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하라.



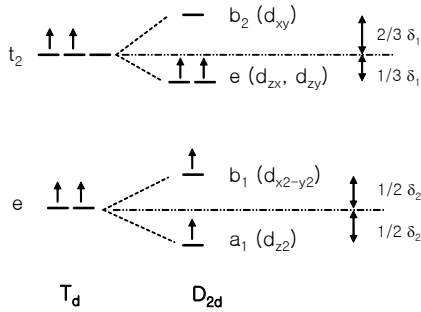
(n) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온은 실제로는 정사면체 배위구조를 하는 것이 아니라 Jahn-Teller 효과에 의해서 대칭성이 T_d 에서 D_{2d} 로 줄어든다.



$[\text{FeO}_4]^{4-}$ 에서 Jahn-Teller 효과가 일어나는 과정을 자세히 설명하여라. (d-오비탈 갈라짐을 나타내는 에너지 준위의 그림을 그리고 자세히 설명)

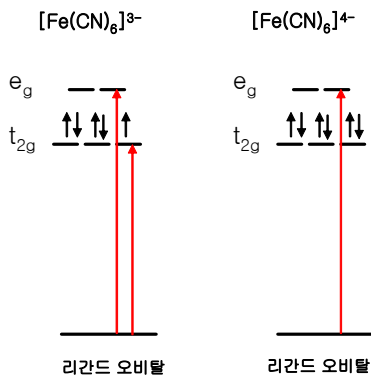


$[\text{FeO}_4]^{4-}$ 가 Jahn-Teller 일그러짐에 의하여 D_{2d} 의 구조를 가지면, 아래의 그림에서 보는 바와 같이 T_d 구조일 때 보다 에너지 상태가 $2/3 \delta_1$ ($=2 \times 1/3 \delta_1$) 만큼 유리하게 된다.



3. (10점) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 에서는 두 개의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰되지만 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 에서는 하나의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰된다. 그 이유를 자세히 설명하여라,

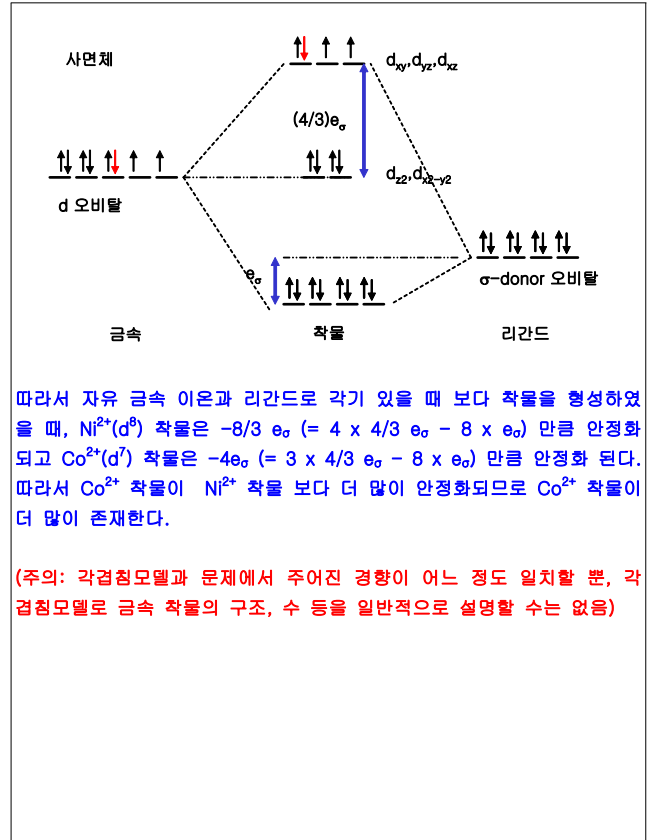
CN^- 는 센장 리간드이므로 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Fe^{3+} , d^5)와 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Fe^{2+} , d^6)에서의 d-전자의 배치는 아래 그림과 같다.



따라서, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 에서는 t_{2g} 와 e_g 오비탈에 비어있는 자리가 있으므로 리간드 오비탈로부터 t_{2g} 와 e_g 오비탈로의 전하이동이 가능하여 두 개의 전하이동(ligand→metal charge-transfer) 밴드가 관찰된다. 그러나 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 에서는 t_{2g} 오비탈이 차있어서 리간드 오비탈로부터 e_g 오비탈로의 전하이동만이 가능하여 한 개의 전하이동(ligand→metal charge-transfer) 밴드가 관찰된다.

4. (20점) 정사면체 배위구조를 하는 Ni^{2+} 착물들과 Co^{2+} 착물들의 수를 비교하면 Co^{2+} 착물들의 수가 더 많다. 이러한 경향을 각점첨모델을 이용하여 설명하여라. (리간드는 σ -주게 리간드로 생각하여 풀 것)

물음 2의 (g)로부터 사면체 배위 구조에서 각 d-오비탈과 리간드 σ -donor 오비탈들 사이의 σ -상호작용의 세기는 0 ($d_{22}, d_{x^2-y^2}$)과 $4/3 e_\sigma$ (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})이다. 그리고 각 리간드 σ -donor 오비탈과 d-오비탈들 사이의 σ -상호작용의 세기는 e_σ 이다. 따라서 착물을 형성하면 다음 그림과 같이 d-오비탈과 리간드 오비탈의 에너지 준위가 바뀐다.



5. (20점) 정사면체 배위구조를 하는 Ni^{2+} 착물들 보다는 정팔면체 배위구조를 하는 Ni^{2+} 착물들이 더 많이 관찰된다. 이러한 경향을 각점첨모델을 이용하여 설명하여라. (리간드는 σ -주게 리간드로 생각하여 풀 것)

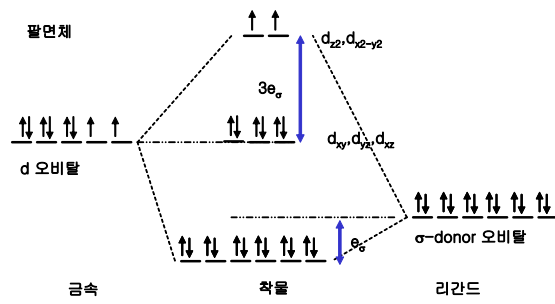
정팔면체 배위 구조에서 각 d-오비탈과 리간드 σ -donor 오비탈들 사이의 σ -상호작용의 세기는 표 10-11로부터

$$\begin{aligned} d_{22}: 1 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1 &= 3e_\sigma \\ d_{x^2-y^2}: 0 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 0 &= 3e_\sigma \\ d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}: 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 &= 0 \end{aligned}$$

이다. 그리고 각 리간드 σ -donor 오비탈과 d-오비탈들 사이의 σ -상호작용의 세기는

$$\begin{aligned} \text{ligand 1,6}: 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 &= e_\sigma \\ \text{ligand 2,3,4,5}: 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 + 0 &= e_\sigma \end{aligned}$$

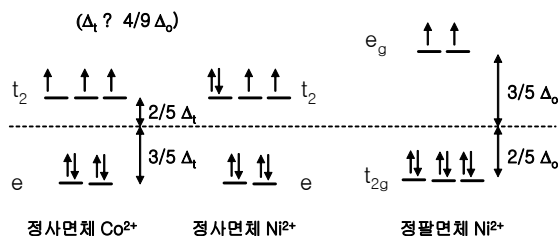
이다. 따라서 착물을 형성하면 다음 그림과 같이 d-오비탈과 리간드 오비탈의 에너지 준위가 바뀐다.



따라서 자유 금속 이온과 리간드로 각기 있을 때 보다 착물을 형성하였을 때, 정사면체 $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ 착물은 $-8/3 e_\sigma$ 만큼 안정화 되고(문제 4 참조), 정팔면체 Ni^{2+} 착물은 $-6e_\sigma$ ($= 2 \times 3e_\sigma - 12 \times e_\sigma$)만큼 안정화 된다. 따라서 정팔면체 Ni^{2+} 착물이 정사면체 착물 보다 더 많이 안정화된다고 할 수 있어서 더 많이 존재한다.

6. (20점) 문제 4와 5의 경향을 LFSE를 이용하여 설명하여라.

정사면체 배위구조 $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ 착물, $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ 착물, 정팔면체 배위구조 Ni^{2+} 착물에서의 d-전자 배치는 다음과 같다.



각 착물에서 LFSE는

정사면체 Co^{2+} : $3 \times 2/5 \Delta_t - 4 \times 3/5 \Delta_t = -6/5 \Delta_t$
 정사면체 Ni^{2+} : $4 \times 2/5 \Delta_t - 4 \times 3/5 \Delta_t = -4/5 \Delta_t (\approx -16/45 \Delta_o)$
 정팔면체 Ni^{2+} : $2 \times 3/5 \Delta_o - 6 \times 2/5 \Delta_o = -6/5 \Delta_o$

따라서 자유 금속 이온과 리간드로 각기 있을 때 보다 착물을 형성하였을 때, 정사면체 Ni^{2+} 착물은 $-4/5 \Delta_t$ 만큼 안정화 되고, 정사면체 Co^{2+} 착물은 $-6/5 \Delta_t$ 만큼 안정화 된다. 따라서 정사면체 Co^{2+} 착물이 정사면체 Ni^{2+} 착물 보다 더 많이 안정화되므로 Co^{2+} 착물이 더 많이 존재한다.

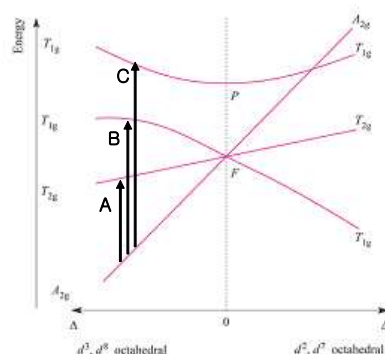
또한 자유 금속 이온과 리간드로 각기 있을 때 보다 착물을 형성하였을 때, 정사면체 Ni^{2+} 착물은 $-16/45 \Delta_o$ 만큼 안정화 되고, 정팔면체 Ni^{2+} 착물은 $-6/5 \Delta_o$ 만큼 안정화 된다. 따라서 정팔면체 Ni^{2+} 착물이 정사면체 착물 보다 더 많이 안정화된다고 할 수 있어서 더 많이 존재한다.

7. (9 + 5 + 20 = 43점) 다음의 데이터가 있다.

착물	흡수선 (cm^{-1})		
	A	B	C
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8,500	15,400	26,000
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10,750	17,500	28,200
$[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$	7,728	12,970	24,038
$[\text{Ni}(\text{dma})_6]^{2+}$	7,576	12,738	23,809

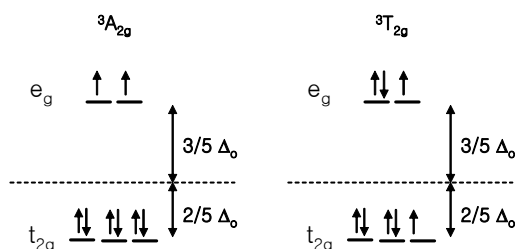
a) 흡수선 A, B, C는 각각 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는가? (항기호 정확히 표시) 그리고 그림 2의 Orgel diagram 중에서 적합한 diagram을 찾아 A, B, C 전이를 화살표로 표시하여라.

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



(b) 위 의 A, B, C 전이 중에서 Δ_o 값에 해당하는 전이는 어느 것인가? 그 근거를 LFSE를 바탕으로 설명하여라.

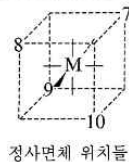
정팔면체 Ni^{2+} 착물에서 ${}^3A_{2g}(\text{F})$ 상태와 ${}^3T_{2g}(\text{F})$ 상태의 전자 배치는 다음과 같다.



따라서 ${}^3A_{2g}$ 상태의 LFSE = $-6/5 \Delta_o$ 이고
 ${}^3T_{2g}$ 상태의 LFSE = $-1/5 \Delta_o$ 이다.

즉, A의 전이 [${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F})$]가 두 상태의 LSFE 차이 Δ_o 값에 해당한다.

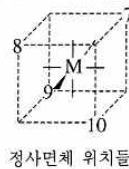
표 10-11
각점첨 변수들: 시그마 상호 작용



금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용
(e_g 단위로 표시)

배위수(CN)	모양	위치들	리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	선형	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	삼각형	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	정사면체	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6	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
각점첨 변수들: 파이 상호 작용



금속 d 궤도함수의 파이 상호 작용
(e_g 단위로 표시)

배위수(CN)	모양	위치들	리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	선형	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	삼각형	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	정사면체	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	7	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6	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

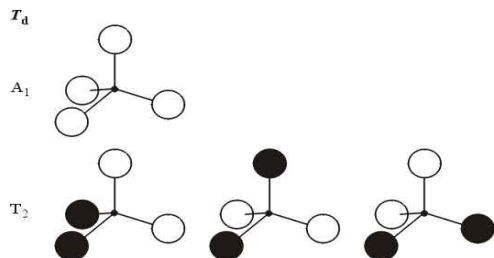


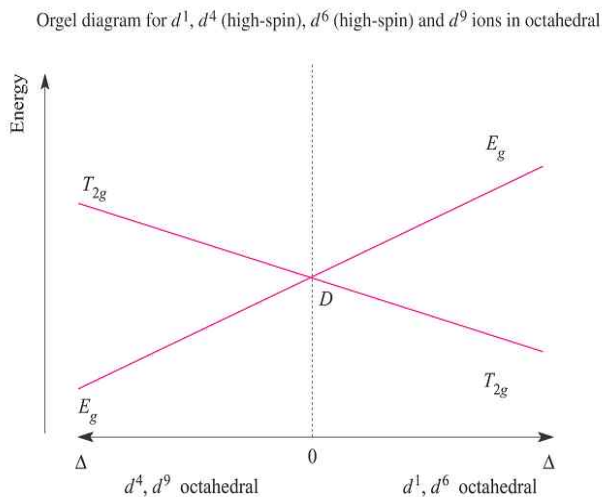
표 1. T_d Character Table

T_d ($43m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, yz, zx)

$D_{2d} = V_d$ ($42m$)	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	$h = 8$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (zx, yz) (R_x, R_y)

D_{3d} ($3m$)	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	$h = 12$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y) $(x^2 - y^2, xy)$ (zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)

그림 2. Orgel diagram



Orgel diagram for d^2, d^3, d^7 and d^8 ions (high-spin) in octahedral

