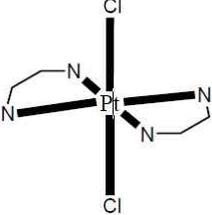
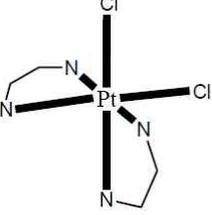
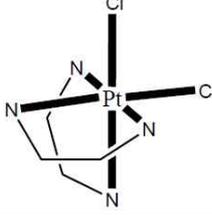


이름 \_\_\_\_\_ 비밀번호 \_\_\_\_\_ (내자리)

- 시험시간 7:00 PM - 9:00 AM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문제수: 8, 시험지: 4쪽, 만점: 195점

1. (3 x 6 = 18점)  $[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$ 의 모든 가능한 이성질체를 그리고 이름을 써라. 광학이성질체가 있을 경우, absolute configuration도 쓸 것. 빈 칸은 필요 이상 주어져 있음)

그림	이름
	<i>trans</i> -dichlorobis(ethylenediamine)platinum(IV)
	$\Delta$ - <i>cis</i> -dichlorobis(ethylenediamine)platinum(IV)
	$\Lambda$ - <i>cis</i> -dichlorobis(ethylenediamine)platinum(IV)

2. (20점) 경북대학교 화학과 4학년 학생들은 보현산 천문대로 무기화학고수와 함께 졸업여행을 떠났다. 천체 망원경을 통하여 즐겁게 별들을 관측하던 중 교수는 “나는 피곤해서 이만 방에 가서 자야겠습니다. 그런데 나가면서 이 건물의 첫 번째 문과 두 번째 문에 달려있는 디지털 자물쇠에 각각 비밀코드를 입력하고 나가겠습니다. 여러분들은 그 두 문의 비밀코드를 제대로 입력하여야만 자물쇠를 열고 이 건물에서 나갈 수 있습니다. 첫 번째 문의 비밀코드는 H로 시작하고 두 번째 문의 비밀코드는 K로 시작합니다.”고 하면서 비밀코드에 대한 다음의 힌트를 주었다.

힌트

1. 밤하늘에서 세 번째로 밝은 별을 찾아라. 그 별은 alpha cetauri 라고 불리는 별로 지구에서 태양 다음으로 가까운 별로 거리는 4.35 광년 떨어져 있다. 그 별은 노란색을 띄고 있는 G star 계열의 별이다.

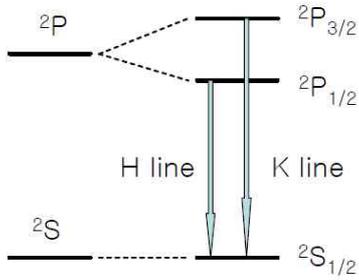
- G star 계열의 별들이 노란색을 띄고 있는 것은 Ca II (1차 이온화 된 calcium)의 emission light 때문이다.
- Ca II의 emission line 중 가장 강한 빛을 내는 두 개의 emission line (하나는 H, 다른 하나는 K line 이라고 한다.) 때문에 G star 계열의 별은 노란색을 띤다.
- K line 이 H line 보다 더 큰 에너지를 가지고 있다.
- K line과 H line은 모두 first-excited state의 전자 배치에서 ground state의 전자배치로의 전이 과정에서 발생한다.
- 두 자물쇠의 비밀코드는 다음의 조합으로 되어 있다. [line name, ground-state term symbol, excited-state term symbol, 파장 (Å)] 예 (line name: H, ground-state term symbol:  $^3F_2$ , excited-state term symbol:  $^2G_{7/2}$ , 파장: 4567 Å --> 비밀코드: H3F22G724567)

위의 힌트를 주고는 교수는 나가버렸다. 그 후 학생들은 천체 망원경을 통하여 alpha centauri를 찾았고 그 별로부터 오는 노란색의 빛을 정밀 분석하여 두 line의 빛의 에너지가  $25,414 \text{ cm}^{-1}$  그리고  $25,192 \text{ cm}^{-1}$  임을 알아 내었다.

날이 밝기 전에 비밀코드를 입력하고 건물에서 나와서 각자의 방에 가서 자기 바람. 날이 밝으면 별을 볼 수 없으니깐...

Ca II ( $Ca^+$ )  
 ground-state electron configuration  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$   
 $S = 1/2, L = 0$   
 $\therefore$  term symbol =  $^2S_{1/2}$   
 first excited state electron configuration  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4p^1$   
 $S = 1/2, L = 1$   
 $\therefore$  term symbol =  $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$

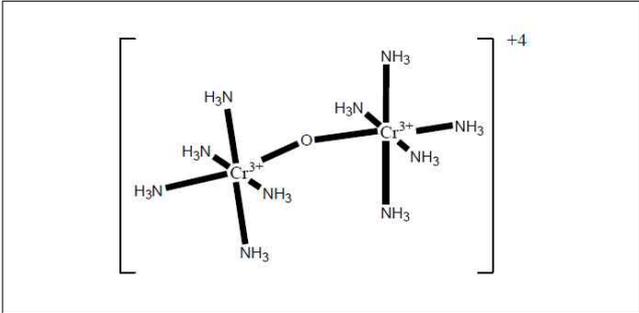
따라서



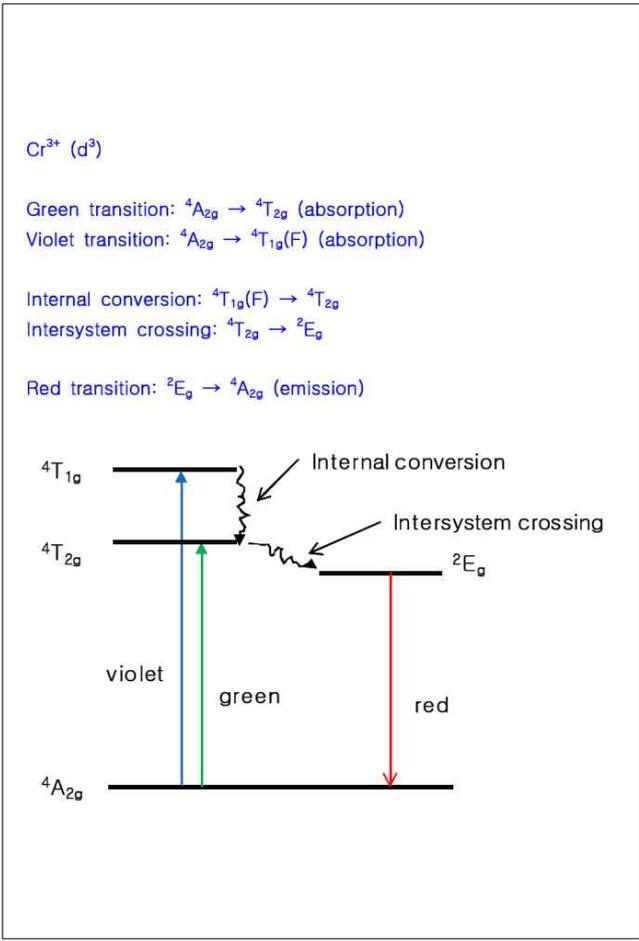
K line =>  $25,414 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = 3,935 \text{ \AA}$   
 H line =>  $25,192 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = 3,970 \text{ \AA}$

따라서  
 첫 번째 문의 비밀코드: H2S122P123970  
 두 번째 문의 비밀코드: K2S122P323935

3. (5점)  $[\mu\text{-oxo-bis(pentamminechromium)}]^{4+}$  의 구조를 그려라. (금속의 산화수도 그림에 나타낼 것)



4. (20점) Ruby 보석은 alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )의  $\text{Al}^{3+}$  자리에  $\text{Cr}^{3+}$ 가 결점으로 들어가 있는 광물이다. Ruby를 보면 빨간색으로 보이는데 이는 보라색과 녹색을 흡수하여 그 보색으로 나타낸 것이다. 그런데 자세히 보면 Ruby 보석 속에서 빨간색의 빛이 나오는 것을 볼 수 있다. 주어진 Tanabe-Sugano diagram을 참조하여 이러한 현상에 대하여 자세히 설명하여라.



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

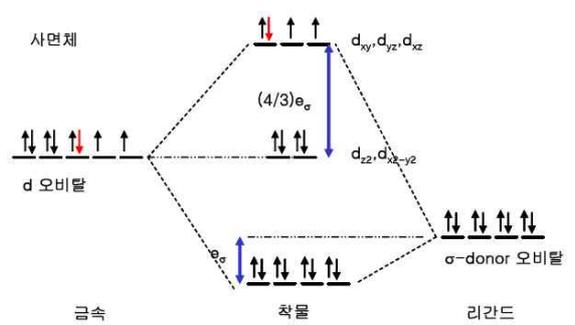
정사면체 배위 구조에서 각 d-오비탈과 리간드  $\sigma$ -donor 오비탈들 사이의  $\sigma$ -상호작용의 세기는 표 10-11로부터

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

이다. 그리고 각 리간드  $\sigma$ -donor 오비탈과 d-오비탈들 사이의  $\sigma$ -상호작용의 세기는

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

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



따라서 자유 금속 이온과 리간드로 각기 있을 때 보다 사면체 착물을 형성하였을 때,  $\text{Ni}^{2+}(d^8)$  착물은  $-8/3 e_{\sigma}$  ( $= 4 \times 4/3 e_{\sigma} - 8 \times e_{\sigma}$ )만큼 안정화 된다.

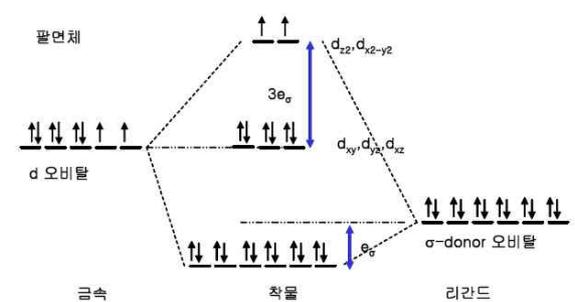
정팔면체 배위 구조에서 각 d-오비탈과 리간드  $\sigma$ -donor 오비탈들 사이의  $\sigma$ -상호작용의 세기는 표 10-11로부터

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

이다. 그리고 각 리간드  $\sigma$ -donor 오비탈과 d-오비탈들 사이의  $\sigma$ -상호작용의 세기는

ligand 1,6:  $1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_{\sigma}$   
 ligand 2,3,4,5:  $1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_{\sigma}$

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



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

(주의: 각검침모델과 문제에서 주어진 경향이 어느 정도 일치할 뿐, 각검침모델로 금속 착물의 구조, 수 등을 일반적으로 설명할 수는 없음)

6. (39+10+10 = 59점) 어떤 cobalt 착물을 합성하는 과정에서 octahedral 배위 구조의 A, B, C 세 가지 화합물을 얻었다. 그 화학식을 element analysis를 통하여 알아보니 A는  $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$ , B는  $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$ , C는  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  였다. 또한 SQUID를 사용하여 각 착물의 자기적 성질을 알아보았더니 A는 paramagnetic하고 B와 C는 diamagnetic 하였다. [Tanabe-Sugano diagram 참조, (a), (b)중 하나라도 틀리면 이번 문제는 전체가 무조건 0점. (a)는 5점, (b)는 10점을 주고 답을 살 수 있다.]

각 착물에 대하여 빈칸에 물음의 답을 적어라.

	문제	A $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	B $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$	C $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
(a)	Co의 산화수	3+	3+	3+
(b)	d-전자의 수	6	6	6
(c)	high spin? low spin?	$t_2g^4 e_g^2$ high spin	$t_2g^3 e_g^3$ low spin	$t_2g^6$ low spin
(d)	Spin quantum number (S)	2	0	0
(e)	LFSE (단위: $\Delta_o$ )	$-0.4 \Delta_o$	$-2.4 \Delta_o$	$-2.4 \Delta_o$
(f)	effective magnetic moment( $\mu_{\text{eff}}$ ) (단위: Bore magneton, $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{2(2+1)}\mu_B$ 4.90 $\mu_B$	0	0
(g)	ground state term symbol	${}^5T_{2g}$	${}^1A_{1g}$	${}^1A_{1g}$
(h)	(g)의 state에 있는 microstate의 개수	15	1	1
(i)	이론적인 spin allowed transition의 개수	1	5	5
(j)	(i) 중 에너지가 가장 작은 transition은 어느 state에서 어느 state로의 전이인가?	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
(k)	(j)에서 excited state의 전자 배치를 그려라. (orbital 이름도 표시)	$t_2g^4 e_g^2$	$t_2g^3 e_g^3$	$t_2g^6$
(l)	이성질체의 수	1	2	1
(m)	nomenclature(이성질체의 수 만큼)	sodium hexafluoro cobaltate(III)	fac-triammine trifluoro cobaltate(III) mer-triammine trifluoro cobaltate(III)	hexaammine cobaltate(III) chloride

(n) 착물 C의  $\Delta_o$ 는  $29,000\text{cm}^{-1}$ 이다. (j)의 각 transition에 대하여 transition 에너지 (즉 state들 사이의 에너지 차이)가  $29000\text{cm}^{-1}$  보다 '크다', '작다', '같다', '알 수 없다' 중에서 선택하여라. 각 선택에 대하여 그 이유를 써라. (현재 시험지에 나와 있는 정보와 여러분의 지식을 바탕으로 하여)

C:  ${}^1A_{1g}$ 와  ${}^1T_{1g}$  사이의 에너지 차이가  $\Delta_o$  이므로  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  전이는  $29,000\text{cm}^{-1}$ 에 해당한다.  
A:  ${}^5T_{2g}$ 와  ${}^5E_g$  사이의 에너지 차이가  $\Delta_o$  이다. C는 strong field, A는 weak field 착물이므로  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  전이는  $29,000\text{cm}^{-1}$  보다 작다.  
B:  ${}^1A_{1g}$ 와  ${}^1T_{1g}$  사이의 에너지 차이가  $\Delta_o$  이다. 그런데 F는 weak field ligand,  $\text{NH}_3$ 는 strong field ligand 이므로, F의 영향에 의해  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  전이는  $29,000\text{cm}^{-1}$ 보다 작을 것임을 짐작할 수 있다.

A: 작다.  
B: 작다.  
C: 같다.

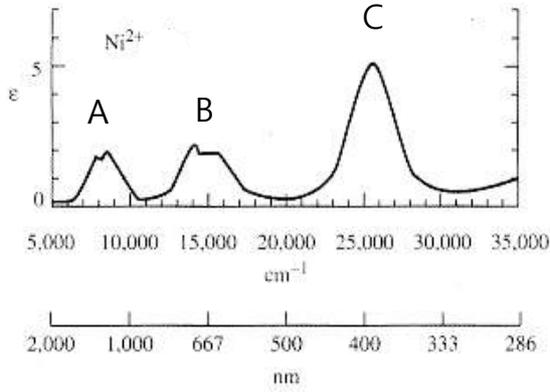
(o) 착물 B와 C에서 흡광계수가 더 큰 것은 어느 것 인가? 그 이유는?

$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$ 의 흡광계수가 더 크다. 두 종류의 ligand가 존재하여 Laporte selection rule이 더 많이 느슨해 진다.

8. (15점) 다음의 각 free-ion term symbol들에 대하여 L, M<sub>L</sub>, S, M<sub>S</sub>의 값과 microstate의 개수를 적어라.

	${}^2D (d^3)$	${}^3G (d^4)$	${}^4F (d^7)$
L	2	4	3
M <sub>L</sub>	2, 1, 0, -1, -2	4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
S	1/2	1	3/2
M <sub>S</sub>	1/2, -1/2	1, 0, -1	3/2, 1/2, -1/2, -3/2
micro state의 개수	10	27	28

9. (2+6+10+20 = 38점) 다음은  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 흡수스펙트럼이다.



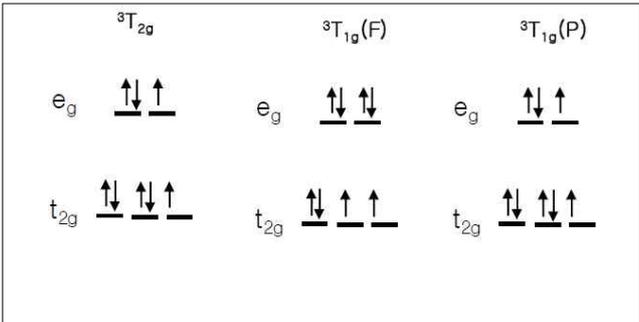
(a) d-전자의 개수는? (본 문항이 틀리면 9번 문항 전체가 무조건 0점. 5점을 주고 답을 살 수 있다.)

8

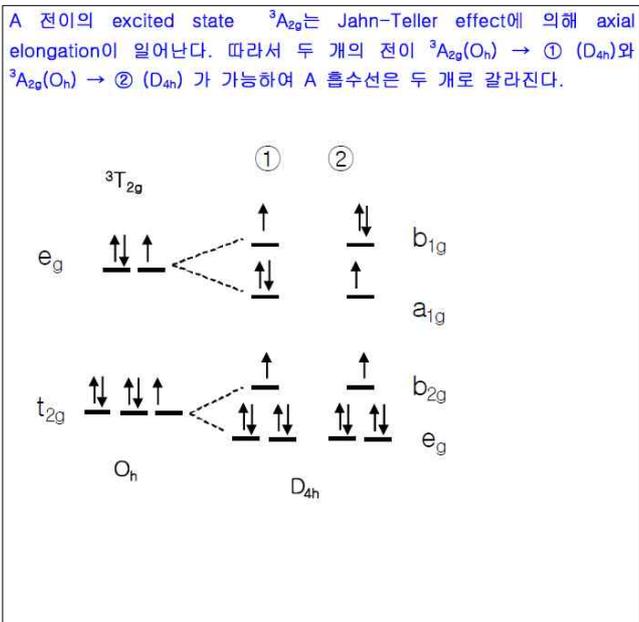
(b) A, B, C는 각각 어느 state에서 어느 state로의 전이인지 써라.

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

(c)  $d^2$  correlation diagram을 참고로 하여 (b)에 있는 각 excited state 들의 전자배치를 그려라. (오비탈 이름도 정확하게 쓸 것)



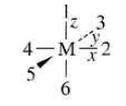
(d) A와 B의 흡수선은 자세히 보면 두 개의 흡수선이 합쳐져서 있는 것임을 알 수 있다. 그 이유를 자세히 설명하여라. (힌트: excited state의 전자 배치)



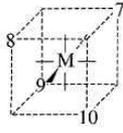
B 전이의 excited state  ${}^3T_{1g}(F)$  Jahn-Teller effect에 의해 axial compression이 일어난다. 따라서  ${}^3T_{1g}(F, O_h) \rightarrow \textcircled{3} (D_{4h})$ 와  ${}^3T_{1g}(F, O_h) \rightarrow \textcircled{4} (D_{4h})$ 가 가능하며 B 흡수선은 두 개로 갈라진다.

표 10-11

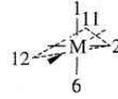
각결점 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들

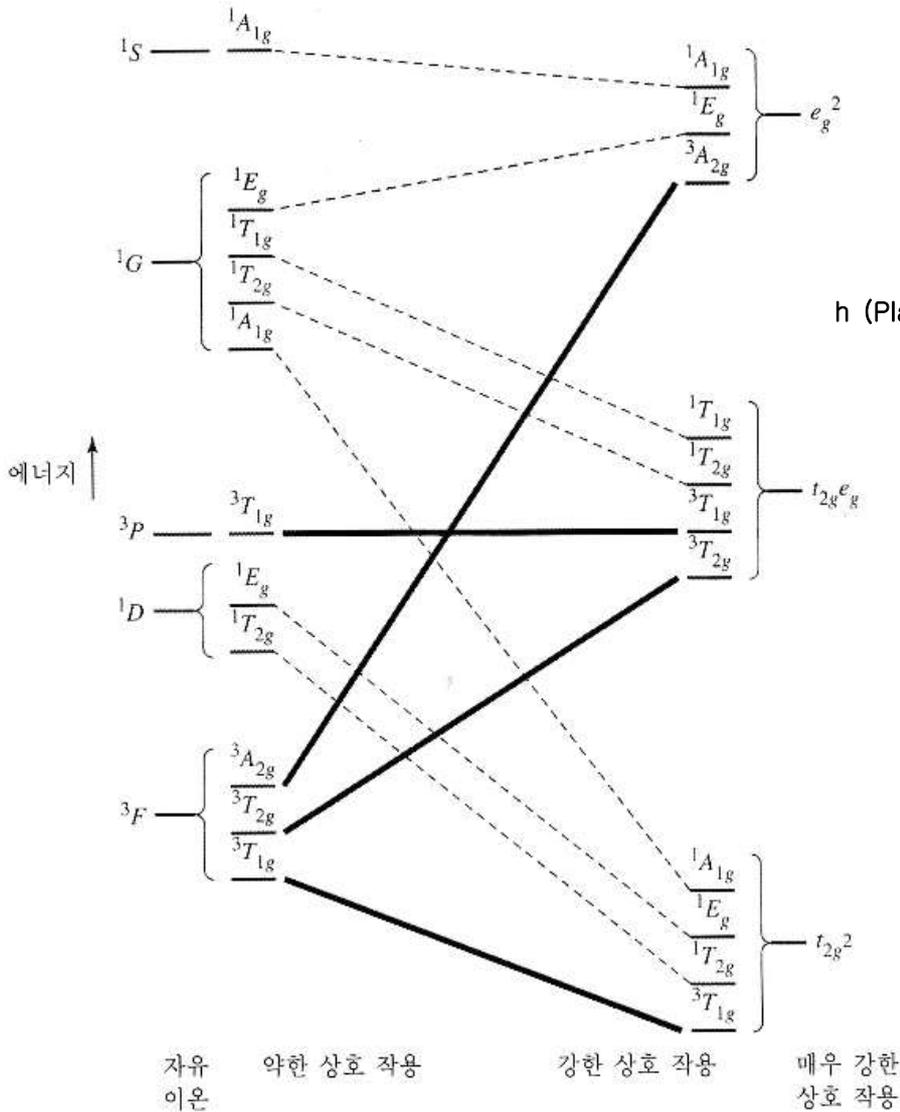


삼각쌍뿔 위치들

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	0	0	0	0	
3	삼각형	2, 11, 12	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0	
3	T 모양	1, 3, 5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0	
4	정사면체	7, 8, 9, 10	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0	
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0	
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	1	0	0	0	0	
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6	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

## Correlation Diagram $d^2 (O_h)$



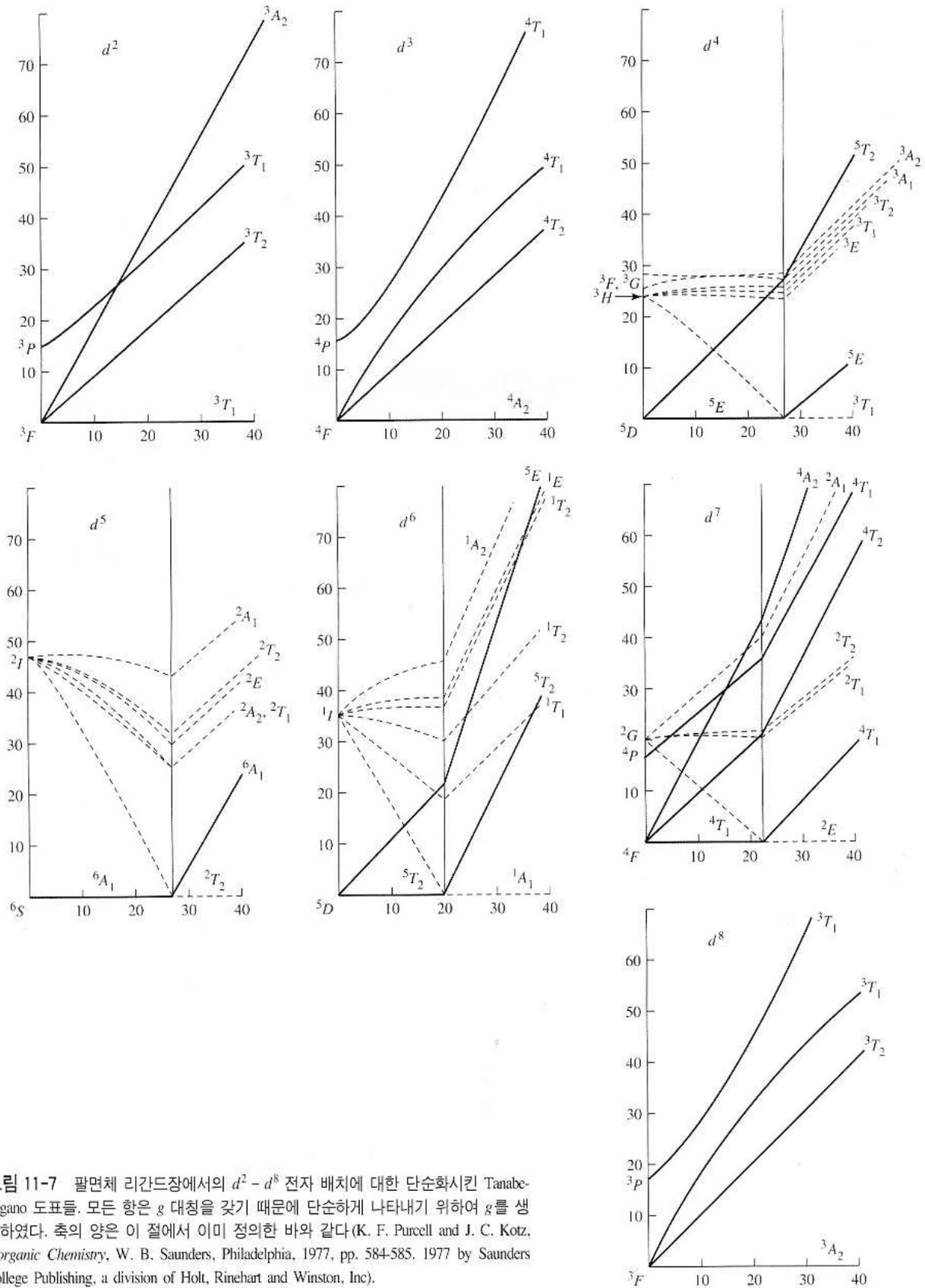


그림 11-7 팔면체 리간드장에서의  $d^2 - d^8$  전자 배치에 대한 단순화시킨 Tanabe-Sugano 도표들. 모든 항은  $g$  대칭을 갖기 때문에 단순하게 나타내기 위하여  $g$ 를 생략하였다. 축의 양은 이 절에서 이미 정의한 바와 같다(K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 584-585, 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt,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