2011년도 무기화학2 기말고사 (2011년 12월 13일)

학번_____ 이름_____

- 시험시간 7:00 - 10:00 PM
- 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.
- 문항수: 9, 시험지: 4 쪽, 만점: 240점

1. 다음 표의 빈칸을 채우시오.(29점)

원자번호	원소기호	이름	전자배치	족 (Family)	주기 (Period)
24	Cr	Chromium	$[Ar]4s^1 3d^5$	6	4
25	Mn	Manganese	$[Ar]4s^2 3d^5$	7	4
39	Y	Yttrium	$[Kr]5s^2 4d^1$	3	5
44	Ru	Ruthenium	$[Kr]5s^1 4d^7$	8	5
73	Ta	Tantalum	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^3$	5	6
78	Pt	Platinum	$[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^9$	10	6

2. 격자엔탈피(Lattice Enthalpy)는 이온화합물(MX)이 각각의 기체 이온으로 해리하는 데 필요한 엔탈피이다.

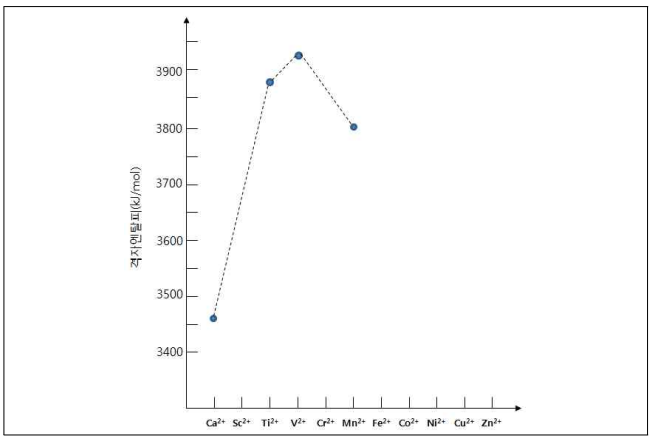
$$MX(s) \rightarrow M^{n+}(g) + X^{n-}(g)$$

일반적으로 격자엔탈피는 이온의 반경에 반비례한다. 다음은 6배위 팔면체 구조를 하는 몇 가지 금속 산화물의 격자엔탈피이다.

CaO	3460 kJ/mol
TiO	3878 kJ/mol
VO	3913 kJ/mol
MnO	3810 kJ/mol

이와 같은 경향을 보이는 이유를 이온 반경과 LFSE (Ligand field Stabilization Energy)를 이용하여 설명하여보자.(5+4+10=19점)

(a) 4 주기 Ca^{2+}이온에서 Zn^{2+}이온까지 각 2+이온을 가로 축으로 하고 세로축은 격자엔탈피로 하는 그래프를 그리고, 위 값들을 표시하고 직선으로 연결하시오.



(b) Ca^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+}, Mn^{2+}는 각각 몇 개의 d 전자를 가지고 있는가?

Ca^{2+}	0	Ti^{2+}	2	V^{2+}	3	Mn^{2+}	5

(c) 위와 같은 경향을 보이는 이유를 이온 반경과 LFSE (Ligand field Stabilization Energy)를 이용하여 설명하시오.

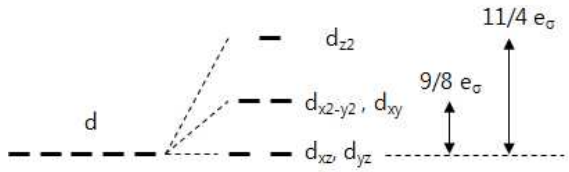
격자엔탈피는 이온 반경에 반비례하므로 (a)의 그림에서 오른쪽으로 갈수록 격자엔탈피는 증가한다. 그런데 TiO와 VO의 경우 격자엔탈피가 이온 반경에 의한 경향보다 더 크다. 이는 LSFE에 의한 효과로서,

금속	d 전자의 수	팔면체장에서 LSFE(Δ_o)
Ca^{2+}	0	0
Ti^{2+}	2	0.8
V^{2+}	3	1.2
Mn^{2+}	5	0

위 표에서 보는 바와같이 Ti^{2+}와 V^{2+}의 경우 LSFE가 각각 $0.8\Delta_o$와 $1.2\Delta_o$이지만, Ca^{2+}와 Mn^{2+}의 경우에는 0이다. 즉 Ti^{2+}와 V^{2+}의 경우 이들 이온이 이온화합물을 만들 때(팔면체장에 있을 때), 보통의 경우(이온 반경에 의한 정전기적 효과만 있을 경우)보다 LSFE 만큼 더 안정화 된다. 따라서 TiO와 VO의 격자엔탈피가 급격히 증가한다.

3. (10+10+10+10=40점) (a) 5배위 trigonal bipyramid(삼각쌍뿔, ML_5) 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 d-orbital의 갈라짐을 angular overlap model을 사용하여 예측하시오. (L은 σ-donor 리간드. 에너지 준위도를 자세히 그릴 것. 오로지 d-오비탈만 그릴 것)

σ-donor interactions(e_σ)
d_{z2}=1+1/4+1+1/4+1/4=11/4
d_{x2-y2}=0+3/4+0+3/16+3/16=9/8, d_{xy}= 0+0+0+9/16+9/16=9/8
d_{xz}=d_{yz}=0

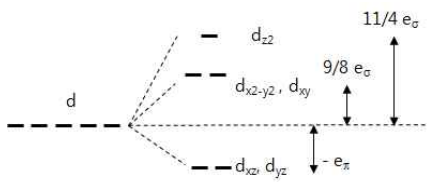


(b) 5배위 trigonal bipyramid(삼각쌍뿔, ML_4L') 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 d-orbital의 갈라짐을 angular overlap model을 사용하여 예측하시오. (L은 σ-donor ligand. L'은 π-acceptor ligand 로서 equatorial plane에 있음. 에너지 준위도를 자세히 그릴 것. 오로지 d-오비탈만 그릴 것)

6쪽 참조

(c) 5배위 trigonal bipyramid(삼각쌍뿔, ML_4L') 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 d-orbital의 갈라짐을 angular overlap model을 사용하여 예측하시오. (L은 σ-donor ligand. L'은 π-acceptor ligand 로서 axial position에 있음. 에너지 준위도를 자세히 그릴 것. 오로지 d-오비탈만 그릴 것)

σ-donor interactions(e_σ) + π-acceptor interactions(e_π)
d_{z2}=11/4 e_σ -0 = 11/4 e_σ
d_{x2-y2}=d_{xy}=9/8 e_σ - 0 = 9/8 e_σ
d_{xz}=d_{yz}=0 - 1 e_π = - e_π



(d) (b), (c)를 바탕으로 d-전자의 개수에 따라 π-acceptor ligand는 equatorial plane 혹은 axial position 중 어느 위치를 선호할 것인지 예측하시오.

6쪽 참조

4. Trigonal bipyramid (ML_5) 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 Ligand Field Theory를 이용하여 molecular orbital들의 에너지 준위도를 그리려 한다. (L은 σ-donor ligand) (9+ 5+ 5+ 10+ 5=34점)

(a) 3d, 4s, 4p orbital들의 symmetry type은?

$3d_{z2}$	A_1'	$3d_{x2-y2}$	E'	$3d_{xy}$	E'
$3d_{yz}$	E"	$3d_{xz}$	E"	4s	A_1'
$4p_x$	E'	$4p_y$	E'	$4p_z$	$A_2"$

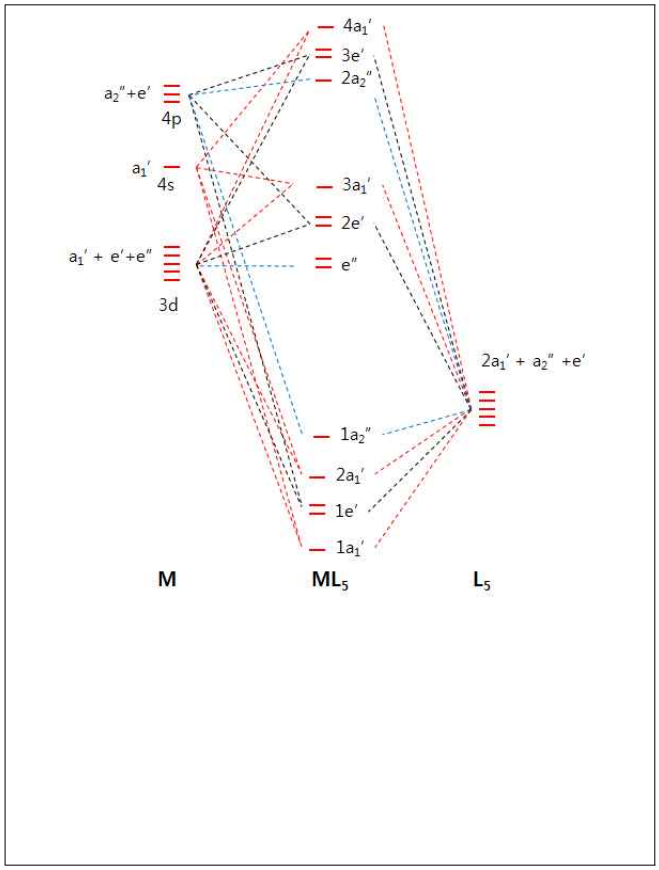
(b) 5개의 σ-donor orbital들에 대한 reducible representation의 character 값은?

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	5	2	1	3	0	3

(c) (b)의 reducible representation을 irreducible representation의 합으로 나타내라.

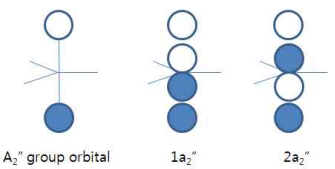
Γ_σ = $2A_1' + A_2" + E'$

(d) 위 착물의 molecular orbital들의 에너지 준위도를 자세히 그려라.(d-오비탈 갈라짐은 문항 3의 답을 참조할 것.)

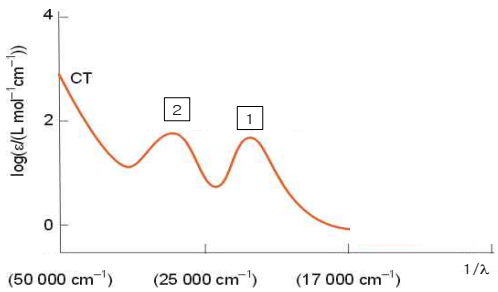


(e) 위 molecular orbital 중 $a_2"$ symmetry의 오비탈은 두 개가 있다. 각각의 모양을 SALC를 참고하여 그리시오.

(group orbital은 참고용)



5. 다음은 $Cr(NH_3)_6^{3+}$의 흡수 스펙트럼이다.(5+ 10+ 5+ 5+ 5+ 5+ 16+ 5+ 5=61점)



(a) 자유 Cr^{3+}이온의 항 기호(term symbol)구하는 과정에서 다음의 표를 만들었다. (각 칸에 있는 microstate를 x 로 표시하였다.)

M_L \ M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
5		x	(2+ ,2-,1-)	
4		x x	x x	
3	x	x x x x	x x x x	x
2	x			x
1	x x	x x x x x x x	x x x x x x x	x x
0	x x	x x x x x x x	x x x x x x x	x x
-1	x x	x x x x x x x	x x x x x x x	x x
-2	x			x
-3	x	x x x x	x x x x	x
-4		x x	x x	
-5		x	x	

M_S = -1/2, M_L = 5 칸을 참고하여 M_S = 1/2, M_L = 2 칸에 들어갈 microstate들의 전자 배치를 쓰시오.

(2+,0+,0-), (1+,1-,0+), (2+,2-,-2+)
(2+,1+,-1-), (2+,1-,-1+), (2-,1+,-1+)

(b) 자유 Cr^{3+} 이온의 항 기호를 모두 구하시오.

Max M_L = 5 => L=5
Max M_S = 1/2 => S=1/2
=> M_L = 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5
M_S = 1/2, -1/2
=> 22 microstates
=> term symbol: ^2H

Max M_L = 4 => L=4
Max M_S = 1/2 => S=1/2
=> M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4
M_S = 1/2, -1/2
=> 18 microstates
=> term symbol: ^2G

Max M_L = 3 => L=3
Max M_S = 3/2 => S=3/2
=> M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2
=> 28 microstates
=> term symbol: ^4F

Max M_L = 3 => L=3
Max M_S = 1/2 => S=1/2
=> M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
M_S = 1/2, -1/2
=> 14 microstates
=> term symbol: ^2F

Max M_L = 2 => L=2
Max M_S = 1/2 => S=1/2
=> M_L = 2, 1, 0, -1, -2
M_S = 1/2, -1/2
=> 10 microstates
=> term symbol: ^2D_a

Max M_L = 2 => L=2
Max M_S = 1/2 => S=1/2
=> M_L = 2, 1, 0, -1, -2
M_S = 1/2, -1/2
=> 10 microstates
=> term symbol: ^2D_b

Max M_L = 1 => L=1
Max M_S = 3/2 => S=3/2
=> M_L = 1, 0, -1
M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2
=> 12 microstates
=> term symbol: ^4P

Max M_L = 1 => L=1
Max M_S = 1/2 => S=1/2
=> M_L = 1, 0, -1
M_S = 1/2, -1/2
=> 6 microstates
=> term symbol: ^2P

d^3 term symbols : ^4F, ^4P, ^2P, ^2D_a, ^2D_b, ^2F, ^2G, ^2H

(c) (b)에서 얻은 항 기호 중에서 기저상태(ground state) 항 기호는?

^4F

(d) (b)에서 얻은 항 기호 중에서 기저상태 항 기호와 스핀 다중도 (spin multiplicity)가 같은 여기상태(exited state) 항 기호는?

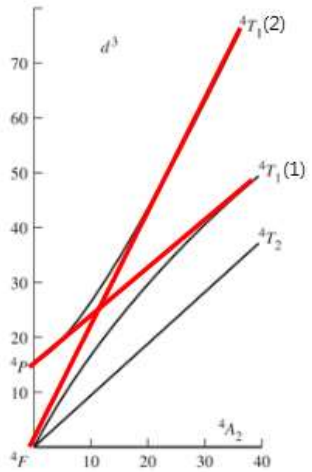
^4P

(e) Octahedral field에서 (c), (d)의 항은 각각 어떤 항들로 바뀌는지 쓰시오.

^4F => $^4A_{2g}$ + $^4T_{2g}$ + $^4T_{1g}$

^4P => $^4T_{1g}$

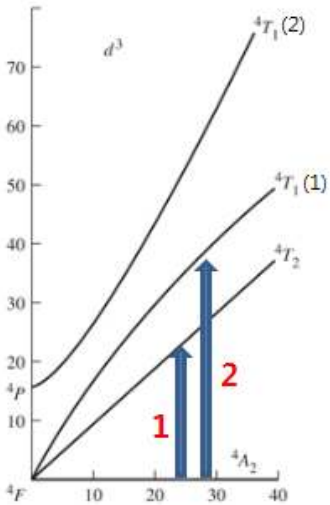
(f) 아래 Tanabe-Sugano diagram에서 $^4T_{1g}(P)$와 $^4T_{1g}(F)$는 약간 구부러져 있다. 이는 non-crossing rule에 따라 두 $^4T_{1g}$ state가 mixing 되기 때문에 일어나는 현상이다. 만일 mixing이 일어나지 않는다면 Tanabe-Sugano diagram은 어떻게 바뀔지 아래 그림위에 표시하시오.(Hint: 직선)



(g) 위 그림에서 free-ion term ^4P와 ^4F 사이의 에너지 차를 Z라고 가정하자. (f)의 결과를 바탕으로 각 항의 에너지를 Z와 LFSE [LFSE는 Δ_o (ligand field splitting parameter)의 단위로 계산할 것]로 구하시오.(어떤 항(들)은 Z를 포함하지 않음. 전자 배치도 화살표를 사용하여 표시할 것)

항	전자배치	에너지 준위	항	전자배치	에너지 준위
$^4A_{2g}$	↑ ↑ ↑	$-1.2\ \Delta_o$	$^4T_{2g}$	↑ ↑ ↑	$-0.2\ \Delta_o$
$^4T_{1g}(1)$	↑ ↑ ↑	$Z-0.2\Delta_o$	$^4T_{1g}(2)$	↑ ↑ ↑	$0.8\ \Delta_o$

(h) $Cr(NH_3)_6^{3+}$의 흡수 스펙트럼에서 1과 2의 전이는 어느 상태에서 어느 상태로의 전이인지 아래 Tanabe-Sugano diagram에 화살표로 표시하시오.



(i) (g)와 (h)의 결과, $Cr(NH_3)_6^{3+}$의 흡수 스펙트럼으로부터 $Cr(NH_3)_6^{3+}$에서 Δ_o는 대략 얼마인지 예측하시오.

Δ_o = 대략 21,000 cm^{-1}

6. 다음 표는 $[Ru(III)(EDTA)(H_2O)]^-$와 $[Ru(II)(EDTA)(H_2O)]^{2-}$ 의 리간드 치환 반응(물을 리간드로 치환)에 대한 여러 데이터이다. 아래의 반응들에서 반응 중간체는 검출되지 않는다.(7+7=14점)

TABLE 12.6 Rate Constants for $[Ru(III)(EDTA)(H_2O)]^-$ Substitution

Ligand	$k_1(M^{-1}s^{-1})$	$\Delta H^{\ddagger}$ ($kJ\ mol^{-1}$)	$\Delta S^{\ddagger}$ ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
Pyrazine	20,000 ± 1,000	5.7 ± 0.5	−20 ± 3
Isonicotinamide	8,300 ± 600	6.6 ± 0.5	−19 ± 3
Pyridine	6,300 ± 500		
Imidazole	1,860 ± 100		
SCN^-	270 ± 20	8.9 ± 0.5	−18 ± 3
CH_3CN	30 ± 7	8.3 ± 0.5	−24 ± 4

TABLE 12.7 Rate Constants for $[Ru(II)(EDTA)(H_2O)]^{2-}$ Substitution

Ligand	k_1 ($M^{-1}s^{-1}$)
Isonicotinamide	30 ± 15
CH_3CN	13 ± 1
SCN^-	2.7 ± 0.2

(a) $[Ru(III)(EDTA)(H_2O)]^-$와 $[Ru(II)(EDTA)(H_2O)]^{2-}$ 의 치환 반응은 각각 associative, dissociative, associative interchange, dissociative interchange mechanism 중 어느 쪽에 더 가깝겠는지 선택하고 그 이유를 자세히 설명하시오.

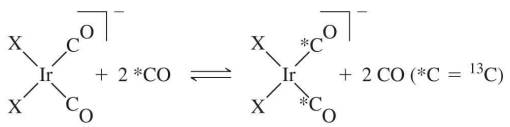
$[Ru(III)(EDTA)(H_2O)]^-$

반응 중간체가 검출되지 않았으므로 위 착물의 치환 반응은 interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다. 또한 치환 반응의 속도 상수 k_1 값이 치환하는 리간드에 따라 크게 다르고, 치환하는 리간드의 종류에 상관없이 entropy of activation(활성 엔트로피)가 모두 음의 값을 가지는 것으로 보아 associative 쪽에 가까운 mechanism 일 것으로 예상된다. 따라서 종합적으로 $[Ru(III)(EDTA)(H_2O)]^-$의 물 분자 치환 반응은 associative interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다.

$[Ru(II)(EDTA)(H_2O)]^{2-}$

반응 중간체가 검출되지 않았으므로 위 착물의 치환 반응은 interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다. 또한 치환 반응의 속도 상수 k_1 값이 치환하는 리간드에 상관없이 거의 같은 것으로 보아 dissociatuve 쪽에 가까운 mechanism일 것으로 예상된다. 따라서 종합적으로 $[Ru(II)(EDTA)(H_2O)]^-$의 물 분자 치환 반응은 dissociative interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다.

7. 다음은 *cis*-$[IrX_2(CO)_2]$ 착물의 CO 교환반응에 대한 298K에서의 속도 상수이다. (X=I^-, Br^-, Cl^-) 세 착물에 대하여 entropy of activation ($\Delta S^{\ddagger}$)은 큰 음수이다.(7+5=12점)



The observed rate constants were:	X	k (L/mol s)
	Cl	1,080
	Br	12,700
	I	98,900

(a) 위 반응은 associative, dissociative mechanism 중 어느 mechanism을 따를 것인지 설명하시오.

Entropy of activation ($\Delta S^{\ddagger}$)이 큰 음수이고, 속도 상수 k 값이 치환하는 리간드에 따라 크게 다른 것으로 보아 associative mechanism일 것으로 예상된다.

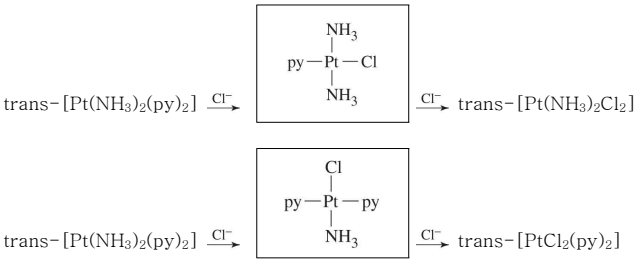
(b) 위 데이터를 바탕으로 세 halide ligand를 trans effect가 큰 것에서 작은 것 순서로 배열하시오.

$I^- > Br^- > Cl^-$

8. trans-$[Pt(NH_3)_2(py)_2]$에 Cl^-를 첨가하였더니 trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$와 trans-$[PtCl_2(py)_2]$가 비슷한 정도로 만들어졌다.(14+5=19점)

$$2\ \text{trans-}[Pt(NH_3)_2(py)_2] + 4\ Cl^- \rightarrow \text{trans-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] + \text{trans-}[PtCl_2(py)_2]$$

(a) trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$와 trans-$[PtCl_2(py)_2]$가 만들어지는 단계를 그리시오.



(b) NH_3, py, Cl^- 사이에 trans effect 크기의 정도를 비교하시오.

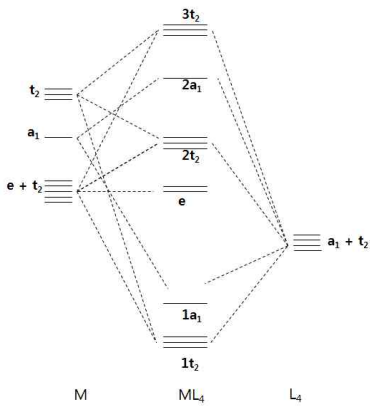
$Cl^- > NH_3 \sim py$

9. MnO_4^-는 사면체 배위 구조를 가진다. MnO_4^-의 흡수 스펙트럼을 관찰하면 18,500 cm^{-1}와 32,200 cm^{-1}에서 두 개의 강한 흡수선이 보인다.(2+10=12점)

(a) Mn의 산화수와 d 전자의 개수는?

산화수	+7	d 전자의 개수	0

(b) 다음은 4면체 착물에서의 MO 에너지 준위도이다.



MnO_4^-의 두 흡수선으로부터 Δ_t를 구하시오. 그리고 그 근거를 설명하시오.

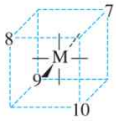
위의 MO에서 $1t_2$와 $1a_1$ 오비탈을 리간드로부터 온 8개의 전자가 채운다. d 전자는 없으므로 e와 $2t_2$ 오비탈은 비어 있다. 따라서 MnO_4^-의 흡수 스펙트럼에서 나타나는 18,500 cm^{-1}와 32,200 cm^{-1} 흡수선은 각각 $1a_1 \Rightarrow e$ (18,500 cm^{-1})와 $1a_1 \Rightarrow 2t_2$ (32,200 cm^{-1}) 전이에 해당한다. Δ_t는 e와 $2t_2$ 에너지 차이 이므로 Δ_t = 32,200 − 18,500 = 13,700 cm^{-1} 이다.

Δ_t = 13,700 cm^{-1}

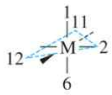
TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions

Octahedral Positions

Tetrahedral positions



Trigonal-Bipyramidal Positions



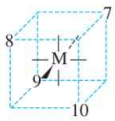
Sigma Interactions (all in units of e_σ)
Metal *d* Orbital

CN	Shape	Positions	Ligand Position	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	Trigonal	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T shape	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	Octahedral	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

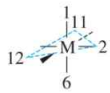
TABLE 10.11 Angular Overlap Parameters: Pi Interactions

Octahedral Positions

Tetrahedral Positions



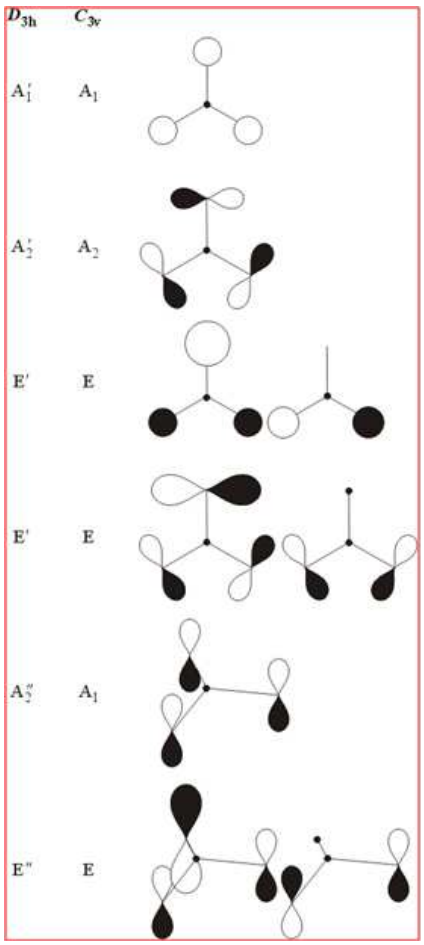
Trigonal Bipyramidal Positions



Pi Interactions (all in units of e_π)
Metal *d* Orbital

CN	Shape	Positions	Ligand Position	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	Trigonal	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T shape	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
6	Octahedral	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	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
			12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)



3. (b), (d) 풀이

교과서의 Table. 10.11 Angular Overlap Parameters (Pi Interactions)에서 ligand 11, 12의 d_{yz} orbtal과의 pi interaction parameter가 잘못된 값으로 주어져 있음. 각각 1/4, 1/4로 교과서에는 있으나 정확한 값은 3/4, 3/4 임

교과서의 표(시험에 주어진 표)를 사용할 경우에는 아래와 같이 답안을 작성할 수 있음

3.(b)

σ-donor interactions(e_σ) + π-acceptor interactions(e_π)

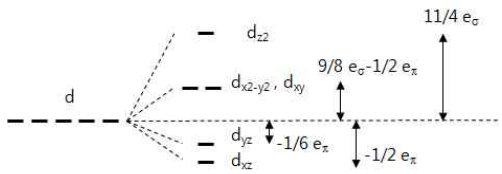
d_{z2}=11/4 e_σ −0 = 11/4 e_σ

d_{x2-y2}=9/8 e_σ − (0+ 3/4+ 3/4)/3 e_π = 9/8 e_σ −1/2 e_π

d_{xy}= 9/8 e_σ − (1+ 1/4+ 1/4)/3 e_π = 9/8 e_σ −1/2 e_π

d_{xz}=0 − (1+ 1/4+ 1/4)/3 e_π = −1/2 e_π

d_{yz}=0 − (0+ 1/4+ 1/4)/3 e_π = −1/6 e_π



3.(d)

오로지 σ-donor interaction만 있을 때에 비해, π-acceptor interaction이 있을 때, d-전자의 개수에 따른 에너지의 안정화 정도는 아래 표와 같다.(e_π 단위)

d-전자의 개수	equatorial plane		axial position	
	high spin	low spin	high spin	low spin
1	−3/6	−3/6	−1	−1
2	−4/6	−6/6	−2	−2
3	−7/6	−7/6	−2	−3
4	−10/6	−8/6	−2	−4
5	−10/6	−11/6	−2	−4
6	−13/6	−14/6	−3	−4
7	−14/6	−17/6	−4	−4
8	−17/6	−20/6	−4	−4
9	−20/6	−20/6	−4	−4
10	−20/6	−20/6	−4	−4

따라서 angular overlap model에 따르면 trigonal bipyramid 착물에서 π-acceptor ligand는 axial position을 선호한다. (직관적으로도 알 수 있음)

정확한 풀이는 아래와 같음

3.(b)

σ-donor interactions(e_σ) + π-acceptor interactions(e_π)

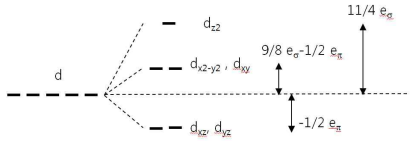
d_{z2}=11/4 e_σ −0 = 11/4 e_σ

d_{x2-y2}=9/8 e_σ − (0+ 3/4+ 3/4)/3 e_π = 9/8 e_σ −1/2 e_π

d_{xy}= 9/8 e_σ − (1+ 1/4+ 1/4)/3 e_π = 9/8 e_σ −1/2 e_π

d_{xz}=0 − (1+ 1/4+ 1/4)/3 e_π = −1/2 e_π

d_{yz}=0 − (0+ 3/4+ 3/4)/3 e_π = −1/2 e_π



3.(d)

오로지 σ-donor interaction만 있을 때에 비해, π-acceptor interaction이 있을 때, d-전자의 개수에 따른 에너지의 안정화 정도는 아래 표와 같다.(e_π 단위)

d-전자의 개수	equatorial plane		axial position	
	high spin	low spin	high spin	low spin
1	−1/2	−1/2	−1	−1
2	−1	−1	−2	−2
3	−3/2	−3/2	−2	−3
4	−2	−2	−2	−4
5	−2	−5/2	−2	−4
6	−5/2	−3	−3	−4
7	−3	−7/2	−4	−4
8	−7/2	−4	−4	−4
9	−4	−4	−4	−4
10	−4	−4	−4	−4

따라서 angular overlap model에 따르면 trigonal bipyramid 착물에서 d^1부터 d^7 까지는 π-acceptor ligand가 axial position을 선호하고 d^8부터 d^{10} 까지는 axial position과 equatorial plane의 선호도가 없다.

채점은 왼쪽 풀이 또는 오른쪽 풀이 둘 다 인정하였음