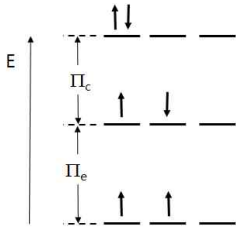
2014년도 무기화학2 기말고사 (2014년 12월 12일)

학번_____ 이름_____

- 시험시간 7:00 - 9:00PM
- 계산기 사용 금지
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문항수: 10, 쪽수: 4, 만점: 258

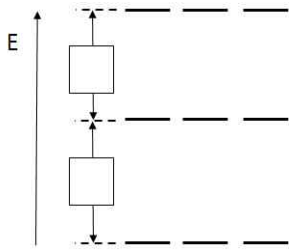
1. (10+10+5+10+5+10=50점) 바닥상태 탄소원자(N)의 원자가전자(valence electron)는 p^2의 전자배치를 한다. p^2 전자배치에서는 S = 1 또는 S = 0의 상태가 가능하기 때문에 세 가지 전자배치를 생각할 수 있다. 그리고 전자배치에 따른 에너지 차이는 교환에너지(Π_e)와 Coulomb 반발에너지(Π_c)를 이용하여 아래 그림과 같이 나타낼 수 있다.



바닥상태 질소원자(N)의 원자가전자는 p^3의 전자배치를 한다. 질소원자의 p^3 전자배치에서는 아래 다섯 개의 에너지 항이 실험적으로 관찰되었다. 이를 이용하여 질소원자에서 Π_e와 Π_c 값을 구하고 이들이 항 기호(term symbol)과 어떻게 연관되어 있는지 알아보고자 한다.

Energy (cm^{-1})
28839.31
28838.92
19233.18
19224.46
0

(a) p^3 전자배치에 대하여 위 그림과 같이 전자배치를 화살표를 이용하여 표시하고, 에너지 차이를 Π_e와 Π_c를 이용하여 표시하여라.

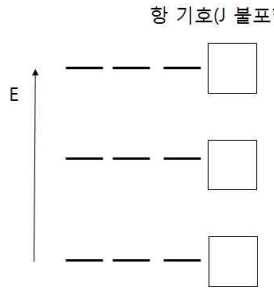


(b) p^3 전자배치에 대한 항 기호를 찾고자 한다. 아래 microstate 표의 각 칸에 존재하는 microstate가 있으면, 존재하는 microstate의 개수만큼의 'x'로 표시하라.

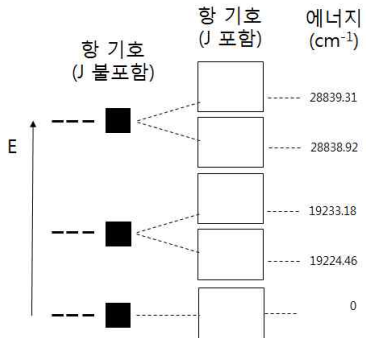
M_L \ M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2				
1				
0	x			
-1				
-2				

(c) 위 표에서 보듯이 M_L=0, M_S=3/2인 microstate는 한 개 있다. 이를 세 개 전자가 들어 있는 전자의 m_l 값과 spin up, down(+, -)에 따라 (1^+, 0^+, 1^+)로 표시하자. 마찬가지 방식으로 M_L=1, M_S=-1/2인 microstate를 있는 대로 써라.

(d) (b)의 표를 분석하면 p^3 전자배치에 대하여 항(term)이 세 개 있음을 알 수 있다.(J 불포함) 이 항들이 각각 (a)의 세 에너지 준위에 해당한다. 아래 그림에 항 기호를 써 넣어라.(질소원자에서 에너지 준위는 S 값이 클수록, 다음으로 L 값이 클수록 낮아진다.)



(e) (d)의 각 항은 L-S coupling에 의해, 즉 J값에 따라 또 나뉜다. 따라서 에너지 준위는 전체적으로 다섯 개가 된다. 아래 그림에 J를 포함하는 항 기호를 써라.(질소원자에서는 같은 S, L 값을 갖는 항에 대하여 J값이 작을수록 에너지가 낮아진다.)



(f) (a)와 (e)의 결과로부터 질소원자의 p^3 전자배치에서 Π_e와 Π_c는 각각 얼마인지 계산하여라.(하나의 에너지준위가 둘로 갈라진 경우, 평균값을 취함)

Π_e = cm^{-1}	Π_c = cm^{-1}

2. (20점) (a) $[Cr(CN)_6]^{4-}$의 LFSE(ligand field stabilization energy, 리간드장안정화에너지)는 얼마인가? LFSE = Δ_o

(b) $[FeO_4]^{4-}$의 스핀 양자수는? S =

(c) 어떤 O_h symmetry를 가지고 있는 착물의 d-전자가 $t_{2g}^4e_g^2$의 전자배치를 할 때, 이는 A, E, T 중 어느 state에 해당하는가?

(d) 자유이온 항 $^4F(d^7)$에서 다음의 값들은?

L	M_L	S	M_S

3. (5+ 9+ 5+ 10+ 12+ 10=51점) 5배위(ML_5) 사각피라미드(square pyramidal) 금속착물에 대하여 Ligand Field Theory를 이용하여 molecular orbital들의 에너지 준위도를 그리려 한다. (L은 σ-donor orbital)

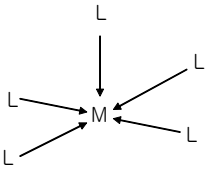
(a) 5배위(ML_5) 사각피라미드(square pyramidal) 구조의 점군(point group)을 아래 지표표의 네모 써라.

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
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		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

(b) 착물의 중앙에 위치한 금속에서 3d, 4s, 4p orbital의 symmetry type은?

$3d_{z2}$		$3d_{x2-y2}$		$3d_{xy}$	
$3d_{yz}$		$3d_{xz}$		4s	
$4p_x$		$4p_y$		$4p_z$	

(c) 5개의 σ-donor orbital들을 아래와 같이 화살표로 표시하였다. 5개의 σ-donor orbital에 대한 가약표현(Γ, reducible representation)은?

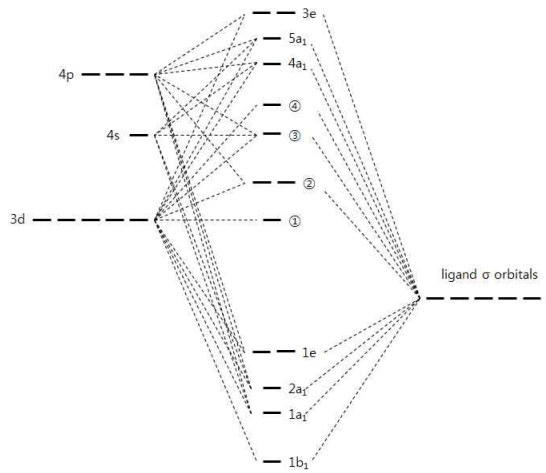


	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ					

(d) (c)의 가약표현을 기약표현(irreducible representation)의 합으로 나타내어라.

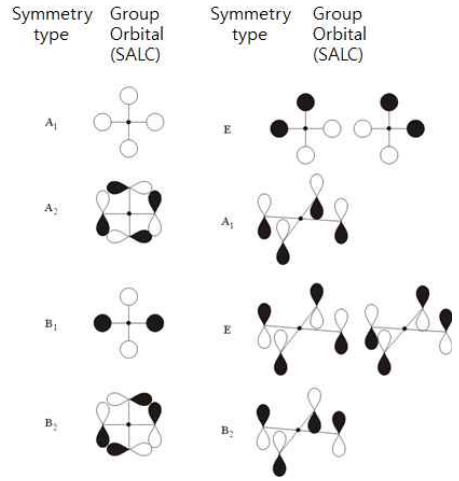
Γ	

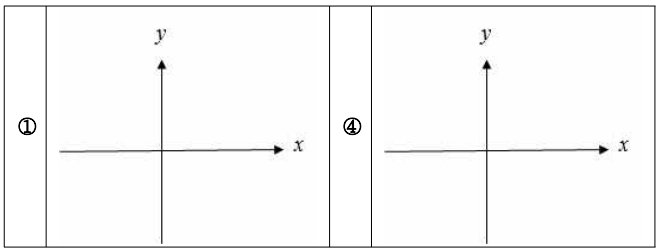
(e) 아래 그림은 위 착물의 molecular orbital들의 에너지 준위도이다. 그림에서 ①, ②, ③, ④ 오비탈은, d-오비탈이 5배위 사각피라미드 리간드장(ligand field)에서 갈라지는 형태를 타나낸 것에 해당한다. 위 (b), (d)의 결과와 그림의 상관관계(점선)을 바탕으로 ①, ②, ③, ④ 오비탈의 이름이 무엇인지 써라.



①	②	③	④

(f) 아래 그림은 5배위 사각피라미드의 점군에서 리간드 오비탈로부터 만들어지는 군오비탈(group orbital 또는 SALC, symmetry adapted linear combination)의 모양을 나타낸 것이다. 이를 참조하여 (e)의 ①, ④ 오비탈의 모양을 그려라.





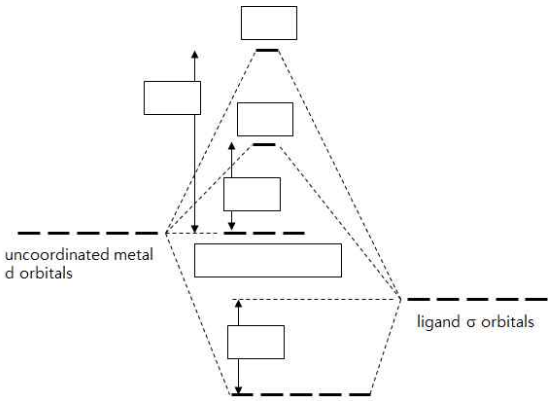
4. (15점) 5배위(ML_5) 사각피라미드(square pyramidal) 금속착물에 대하여 각겹침모형(angular overlap model)을 이용하여 리간드 오비탈과 금속의 d-오비탈이 착물을 형성하였을 때 에너지준위가 어떻게 되는지 예측하려한다. 아래의 표를 참고하여 그림의 네모에 오비탈 이름을 쓰고 에너지 차이를 e_σ 단위로 표시하여라. (L은 σ-donor orbital)

TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions

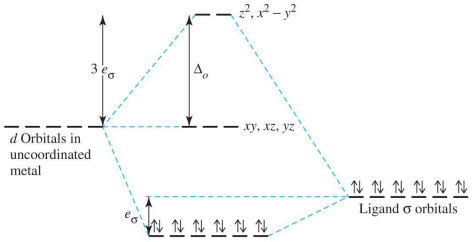
Octahedral Positions | Tetrahedral positions | Trigonal-Bipyramidal Positions

Sigma Interactions (all in units of e_σ)

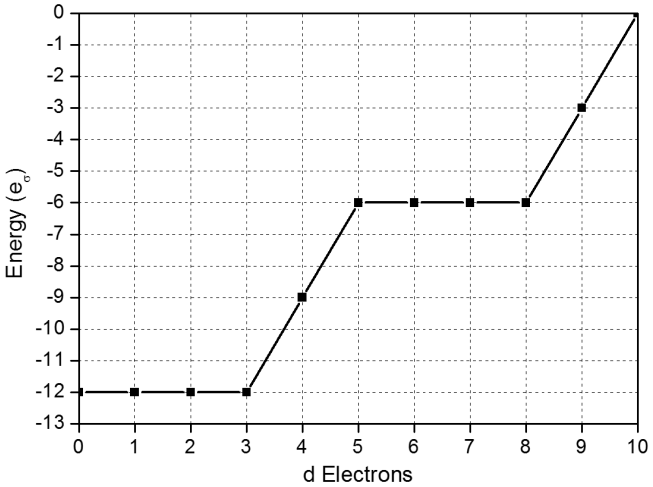
CN	Shape	Positions	Ligand Position	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	Trigonal	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T shape	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$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



5. (15점) 아래 그림은 6배위(ML_6) 팔면체(octahedral) 금속착물의 대하여 각겹침모형(angular overlap model)을 이용하여 리간드 오비탈과 금속의 d-오비탈이 착물을 형성하였을 때 에너지준위가 어떻게 되는지를 나타낸 그림이다.(L은 σ-donor orbital)



아래 그래프는 위 그림을 바탕으로 팔면체 금속착물에서 d-전자의 개수에 따른 각겹침 에너지(angular overlap energy)의 변화를 나타낸 것이다.(여기서 ligand field는 약한장(weak field)이다.)



위 그래프에 문제 4의 결과를 바탕으로 5배위(ML_5) 사각피라미드(square pyramidal) 금속착물에서 d-전자의 개수에 따른 각겹침 에너지의 변화를 나타내어라.(여기서 ligand field는 약한장이다. 5배위(ML_5) 사각피라미드 착물에서는 리간드 σ-주개 오비탈에 모두 10개의 전자가 있음에 유의하라.)

6. (5+5+12=22점) 아래 표는 다음 리간드 치환반응에 대한 속도 상수를 나타낸 것이다.

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Y^{m-} \rightarrow [Co(NH_3)_5Y]^{(3-m)+} + H_2O$$

TABLE 12.3 Limiting Rate Constants for Anation or Water Exchange of $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ at 45 °C.

$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Y^{m-} \longrightarrow [Co(NH_3)_5Y]^{(3-m)+} + H_2O$

Y^{m-}	$k_1\ (10^{-6}\ s^{-1})$	$k_1/k_1(H_2O)$
H_2O	100	1.0
N_3^-	100	1.0
SO_4^{2-}	24	0.24
Cl^-	21	0.21
NCS^-	16	0.16

(a) 위 치환반응은 해리(dissociative) mechanism을 따르겠는가 회합(associative) mechanism을 따르겠는가? [ ]

(b) 문제 5의 결과(그래프)를 이용하여 $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$의 리간드 치환반응에서 LFAE(ligand field activation energy)는 e_σ 단위로 얼마이겠는가? (출발 물질, 중간체(intermediate) 모두 ligand field가 약한장이라고 가정) [e_σ]

(c) 다음은 위 (a)의 mechanism을 간략히 나타낸 것이다.

$$ML_5X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML_5 + X$$

$$ML_5 + Y \xrightarrow{k_2} ML_5Y$$

아래는 이를 바탕으로 위 mechanism에서 전체 반응속도상수가 k_1이 됨을 보이는 과정이다. 빈칸에 맞는 식을 써라.(Y의 농도가 매우 높다고 가정)

steady-state approximation 에 따라

$$\frac{d[ML_5]}{dt} = \boxed{} = 0$$

따라서

$$[ML_5] = \boxed{}$$

전체 반응속도는

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = \boxed{}$$

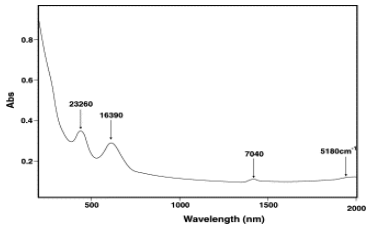
[Y]가 매우 높을 경우에는

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = \boxed{}$$

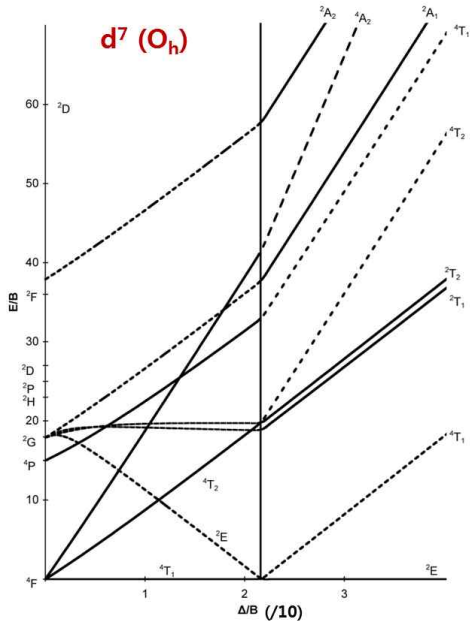
따라서 전체 반응속도상수가 k_1이 된다.

7. (15점) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 에서는 두 개의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰되지만 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 에서는 하나의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰된다. 그 이유를 자세히 설명하여라,

8. (5+ 10+ 5+ 5+ 5+ 5+ 10=45점) Uvarovite라는 광물은 석류석의 일종으로 아름다운 짙은 녹색을 띠는 보석이다. 그 조성은 $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$이며 Cr^{3+} 이온에는 여섯 개의 산소 원자가 팔면체 배위구조로 결합되어 있다. Uvarovite의 짙은 녹색은 Cr^{3+} 때문에 발생한다. 다음은 Uvarovite의 흡수스펙트럼으로 d-d 전이에 해당하는 흡수선이 23260, 16390 cm^{-1}에서 관찰된다.



다음은 $d^7(O_h)$에 대한 Tanabe-Sugano diagram이다.(주의: 아래는 d^7에 대한 Tanabe-Sugano diagram이다.)



(a) Cr^{3+} 이온은 몇 개의 d-전자를 가지고 있는가? (이것이 틀리면 Uvarovite에 관한 문제는 무조건 0점. 답을 5점을 주고 살 수 있음)

(b) 자유(free) Cr^{3+} 이온에 존재하는 모든 항기호에 대하여 에너지가 낮은 상태에서 높은 상태의 순으로 써라.(J 불포함)

(c) 팔면체 d^7 전자배치에서 바닥상태 항기호는 $^4T_{1g}$이다. Uvarovite에서 Cr^{3+} 이온의 바닥상태 항기호는?

(d) Uvarovite의 흡수선은 각각 Cr^{3+}의 어느 항에서 어느 항으로의 전이에 해당하는가?

16390 cm^{-1}	
23260 cm^{-1}	

(e) Uvarovite의 Cr^{3+}에서 ligand splitting parameter(Δ_o)는 얼마인가? Δ_o = cm^{-1}

(f) Uvarovite의 Cr^{3+}에서 LFSE(ligand field stabilization energy, 리간드장안정화에너지)는 얼마인가?

LFSE = cm^{-1}

(g) Uvarovite에서 여섯 개의 Cr-O 결합 길이는 모두 같을 것으로 예상되는가 아니면 서로 다른 결합 길이가 있을 것으로 예상되는가? Jahn-Teller 효과를 근거로 설명하여라.

9. (15점) 다음 반응은 소위 conjugate base mechanism (S_N1CB)을 따른다.

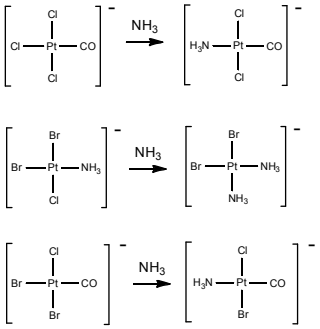
$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH)]^{2+} + X^-$$

그리고 반응속도는

$$\frac{d[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}}{dt} = k([Co(NH_3)_5X]^{2+})[OH^-]$$

로 관찰된다. 그럼에도 불구하고 위 반응은 해리(dissociative) mechanism에 가깝게 반응이 진행된다고 알려져 있다. 위 반응의 반응 mechanism을 세 단계의 단계 반응으로 나타내어라.

10. (10점) 다음은 사각평면 Pt(II) 착물의 리간드 치환반응이다.



Cl^-, Br^-, CO, NH_3를 trans 효과가 큰 것부터 작은 것의 순서로 나열하라.