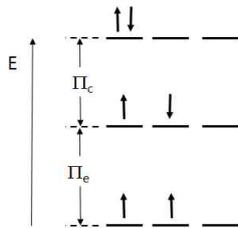


학번 _____ 이름 _____

- 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

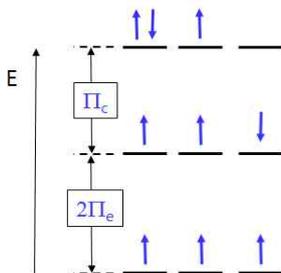
1. (10+10+5+10+5+10=50점) 바닥상태 탄소원자(N)의 원자가전자(valence electron)는 p^2 의 전자배치를 한다. p^2 전자배치에서는 $S = 1$ 또는 $S = 0$ 의 상태가 가능하기 때문에 세 가지 전자배치를 생각할 수 있다. 그리고 전자배치에 따른 에너지 차이는 교환에너지(Π_e)와 Coulomb 반발에너지(Π_c)를 이용하여 아래 그림과 같이 나타낼 수 있다.



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



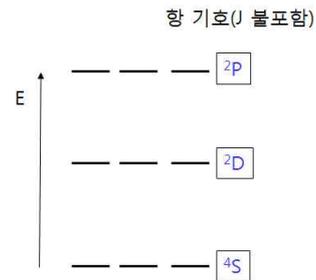
(b) p^3 전자배치에 대한 항 기호를 찾고자 한다. 아래 microstate 표의 각 칸에 존재하는 microstate가 있으면, 존재하는 microstate의 개수만큼의 'x'로 표시하라.

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

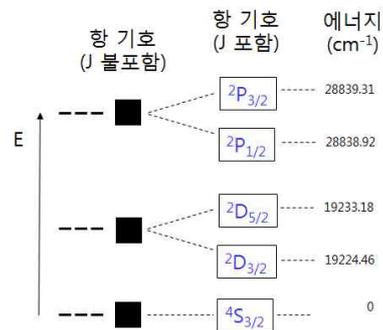
(c) 위 표에서 보듯이 $M_L=0, M_S=3/2$ 인 microstate는 한 개 있다. 이를 세 개 전자가 들어 있는 전자의 m_l 값과 spin up, down(+, -)에 따라 ($1^+, 0^+, 1^-$)로 표시하라. 마찬가지로 $M_L=1, M_S=-1/2$ 인 microstate를 있는 대로 써라.

$(1^+, 1^-, -1^-), (1^-, 0^+, 0^-)$

(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_e 와 Π_c 는 각각 얼마인지 계산하여라.(하나의 에너지준위가 둘로 갈라진 경우, 평균 값을 취함)

$$2\Pi_e = (19233.18 + 19224.46)/2 = 19228.82 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Pi_e = 9614.41 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Pi_c = (28839.31 + 28828.92)/2 - 2\Pi_e$$

$$= 28839.12 - 19228.82$$

$$= 9610.30 \text{ cm}^{-1}$$

$\Pi_e = 9614.41 \text{ cm}^{-1}$	$\Pi_c = 9610.30 \text{ cm}^{-1}$
-----------------------------------	-----------------------------------

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

LFSE = -1.6 Δ_o

(b) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 의 스핀 양자수는? S = 2

(c) 어떤 O_h symmetry를 가지고 있는 착물의 d-전자가 $t_{2g}^4 e_g^2$ 의 전자

배치를 할 때, 이는 A, E, T 중 어느 state에 해당하는가? T

(d) 자유이온 항 $^4F(d^7)$ 에서 다음의 값들은?

L	M_L	S	M_S
3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	3/2	3/2, 1/2, -1/2, -3/2

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

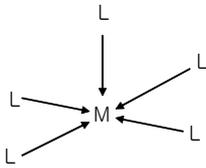
(a) 5배위(ML_5) 사각피라미드(square pyramidal) 구조의 점군(point group)을 아래 지표표의 네모 써라.

C_{4v}	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}	A_1	3d _{x²-y²}	B_1	3d _{xy}	B_2
3d _{yz}	E	3d _{xz}	E	4s	A_1
4p _x	E	4p _y	E	4p _z	A_1

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

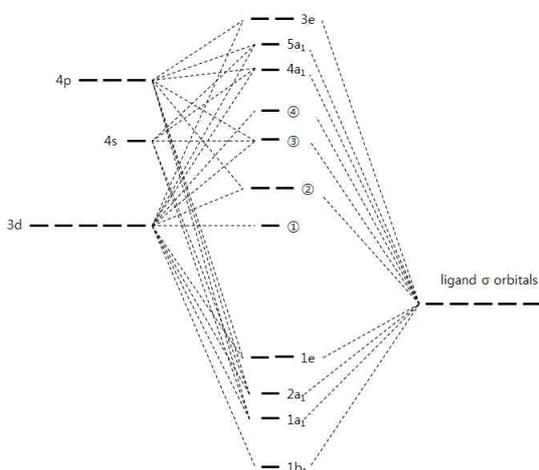


	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	5	1	1	3	1

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

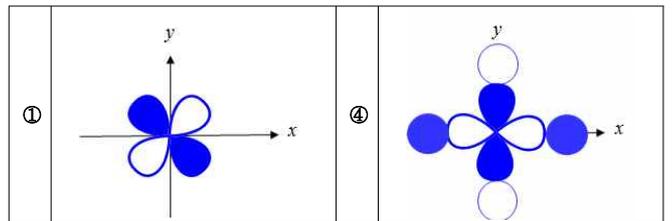
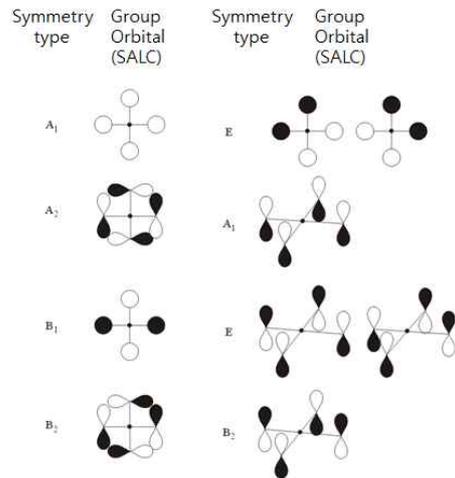
Γ	$2A_1 + B_1 + E$
----------	------------------

(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)를 바탕으로 ①, ②, ③, ④ 오비탈의 이름이 무엇인지 써라.



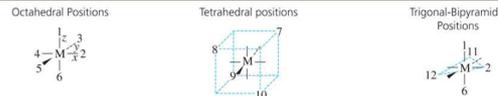
①	②	③	④
$1b_2$	$2e$	$3a_1$	$2b_1$

(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.

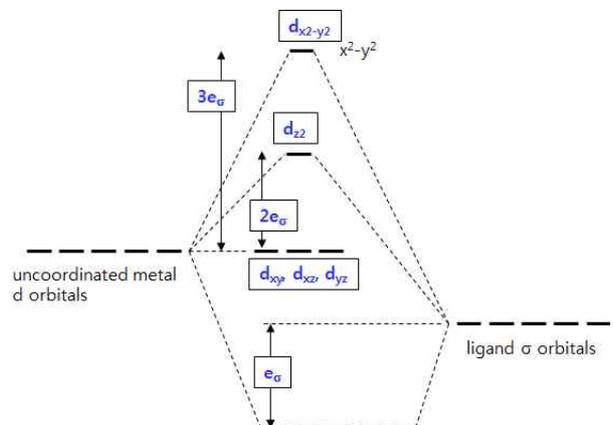


4. (15점) 5배위(ML_5) 사각피라미드(square pyramidal) 금속착물에 대하여 각접침모형(angular overlap model)을 이용하여 리간드 오비탈과 금속의 d-오비탈이 착물을 형성하였을 때 에너지준위가 어떻게 되는지 예측하려한다. 아래의 표를 참고하여 그림의 네모에 오비탈 이름을 쓰고 에너지 차이를 e_0 단위로 표시하여라. (L은 σ -donor orbital)

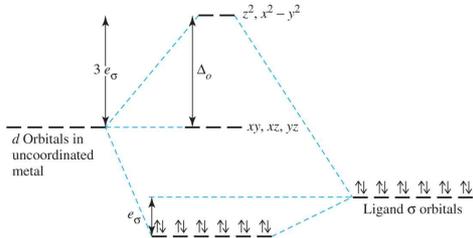
TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions



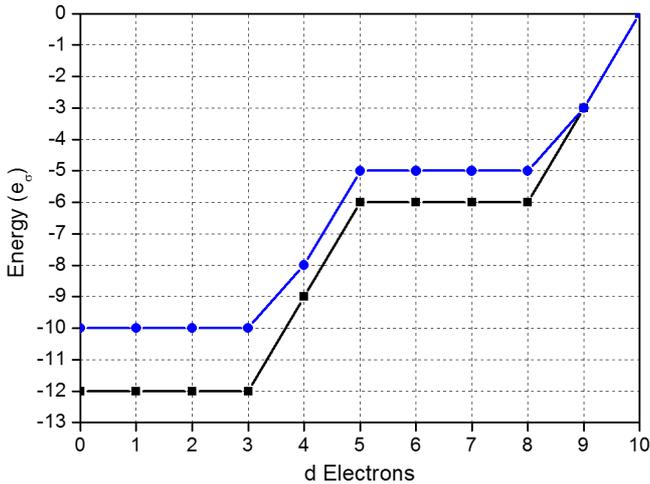
CN	Shape	Positions	Sigma Interactions (all in units of e_0)					
			Ligand Position	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	Trigonal	2, 11, 12	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
3	T shape	1, 3, 5	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	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	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
			9	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
			10	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
			11	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0
			12	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0



5. (15점) 아래 그림은 6배위(ML_6) 팔면체(octahedral) 금속착물의 대하여 각점침모형(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 각점침 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 각점침 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.



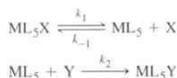
TABLE 12.3 Limiting Rate Constants for Anation or Water Exchange of $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ at 45 °C.

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? 해리(dissociative)

(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 얼마일 것인가? (출발 물질, 중간체(intermediate) 모두 ligand field가 약한장이라고 가정) 1 e_σ (d^6 이므로)

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



아래는 이를 바탕으로 위 mechanism에서 전체 반응속도상수가 k_1 이 됨을 보이는 과정이다. 빈칸에 맞는 식을 써라.(Y의 농도가 매우 높다고 가정)

steady-state approximation 에 따라

$$\frac{d[ML_5]}{dt} = k_1[ML_5X] - k_{-1}[ML_5][X] - k_2[ML_5][Y] = 0$$

따라서

$$[ML_5] = \frac{k_1[ML_5X]}{k_{-1}[X] + k_2[Y]}$$

전체 반응속도는

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = k_2[ML_5][Y] = \frac{k_1k_2[ML_5X][Y]}{k_{-1}[X] + k_2[Y]}$$

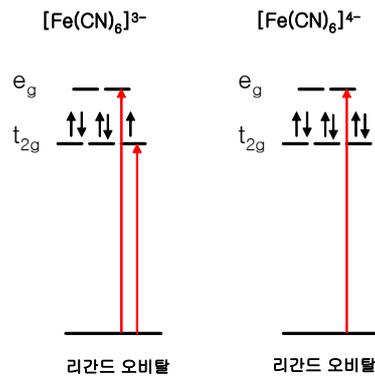
[Y]가 매우 높을 경우에는

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} \approx \frac{k_1k_2[ML_5X][Y]}{k_2[Y]} = k_1[ML_5X]$$

따라서 전체 반응속도상수가 k_1 이 된다.

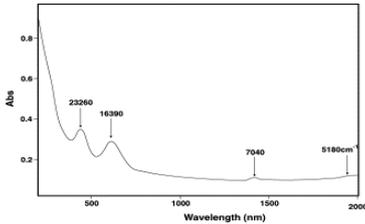
7. (15점) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 에서는 두 개의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰되지만 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 에서는 하나의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰된다. 그 이유를 자세히 설명하여라,

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

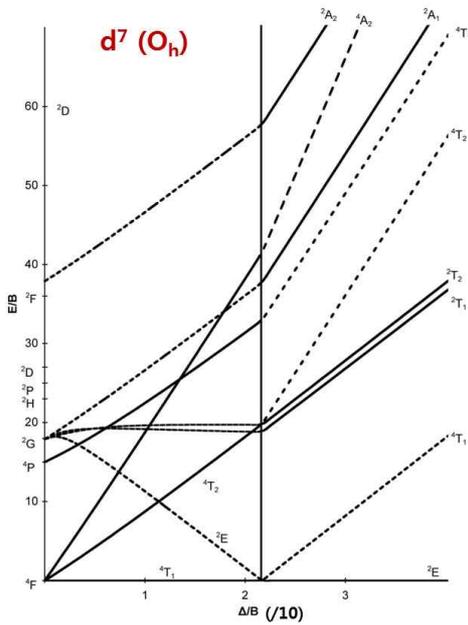


따라서, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 에서는 t_{2g} 와 e_g 오비탈에 비어있는 자리가 있으므로 리간드 오비탈로부터 t_{2g} 와 e_g 오비탈로의 전하이동이 가능하여 두 개의 전하이동(ligand→metal charge-transfer) 밴드가 관찰된다. 그러나 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 에서는 t_{2g} 오비탈이 차 있어서 리간드 오비탈로부터 e_g 오비탈로의 전하이동만이 가능하여 한 개의 전하이동(ligand→metal charge-transfer) 밴드가 관찰된다.

8. (5+10+5+5+5+5+10=45점) Uvarovite라는 광물은 석류석의 일종으로 아름다운 짙은 녹색을 띠는 보석이다. 그 조성은 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 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 $d^7(\text{O}_h)$ 에 대한 Tanabe-Sugano diagram이다.(주의: 아래는 d^7 에 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)

3개

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

${}^4F < {}^4P < {}^2G < {}^2H < {}^2P < {}^2D < {}^2F < {}^2D$

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

${}^4A_{2g}$

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

16390 cm^{-1}	${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$
23260 cm^{-1}	${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$

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

$\Delta_o = 16390 \text{ cm}^{-1}$

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

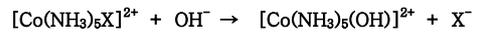
$$\text{LFSE} = 3 \times 0.4 \Delta_o = 19668 \text{ cm}^{-1}$$

(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.

Uvarovite에서 바닥상태 Cr^{3+} 의 d-전자는 아래 그림과 같이 t_{2g} 오비탈에 세 개가 배치된다. 따라서 삼중 축퇴된 t_{2g} 오비탈의 세 오비탈은 모두 같은 상태로 있으며 또 이중 축퇴된 e_g 오비탈의 두 오비탈도 모두 전자가 없는 같은 상태로 있다. 따라서 Jahn-Teller 효과가 발생하지 않아 여섯 개의 Cr-O 결합 길이는 모두 같을 것으로 예상된다.

참고: Uvarovite의 결정 구조에 따르면 Cr-O 결합길이는 1.9942(6) Å으로 알려져 있다. (Phys Chem Minerals (2002) 29: 595-608)

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



그리고 반응속도는

$$\frac{d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}}{dt} = k([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+})[\text{OH}^-]$$

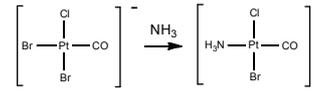
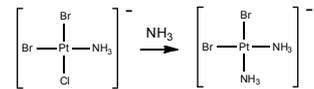
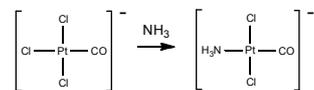
로 관찰된다. 그럼에도 불구하고 위 반응은 해리(dissociative) mechanism에 가깝게 반응이 진행된다고 알려져 있다. 위 반응의 반응 mechanism을 세 단계의 단계 반응으로 나타내어라.

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{X}]^+ + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{equilibrium}) \quad (1)$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{X}]^+ \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)]^{2+} + \text{X}^- \quad (\text{slow}) \quad (2)$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+} \quad (\text{fast}) \quad (3)$$

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



Cl^- , Br^- , CO , NH_3 를 trans 효과가 큰 것부터 작은 것의 순서로 나열하라.

$\text{CO} > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$