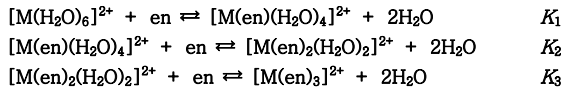


학번 _____ 이름 _____

- 시험시간 7:00 - 9:30PM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 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. 빈 공간의 크기와 풀이 과정의 길이는 상관 관계가 없음.
- 문항수: 10, 쪽수: 6 (문제지 5 + 별지 1)

1. Ethylenediamine (en)과 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 사이에서 일어나는 반응의 평형상수 값(K)은 다음과 같다. ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)



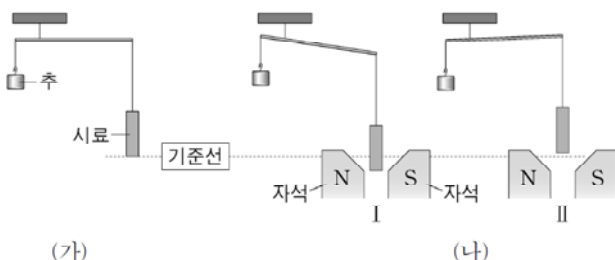
ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co^{2+}	5.89	4.83	3.10
Ni^{2+}	7.52	6.28	4.26
Cu^{2+}	10.55	9.05	-1.0

(a) Co^{2+} 와 Ni^{2+} 에서 $K_1 > K_2 > K_3$ 인 이유를 설명하라.

(b) Cu^{2+} 에서 K_3 반응은 평형이 정방향 또는 역방향 중 어느 쪽으로 치우쳐 있는가?

(c) (b)의 결과와 같이 관찰되는 이유를 설명하라.

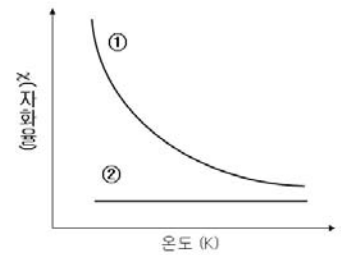
2. 아래 그림 (가)는 시료와 추로 저울의 균형을 맞춘 것을, (나)는 (가)의 시료 근처에 자기장을 걸었을 때, 관찰되는 현상 I 또는 II를 나타낸 것이다.



아래 표는 시료에 따른 (나)의 현상이다.

시료	(나)의 현상	시료	(나)의 현상
$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$	I	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	II

옆의 그림은 $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 와 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 에 대하여 온도에 따른 자화율(magnetic susceptibility)을 측정한 자료이다.



(a) 시료에 따른 자기적 성질, 자화율이 모두 맞는 것은?(객관식. 7~8 중 정답에 동그라미)

	$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$		$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	
	자기적 성질	자화율	자기적 성질	자화율
ㄱ	상자기성	①	반자기성	②
ㄴ	상자기성	②	반자기성	①
ㄷ	반자기성	①	상자기성	②
ㄹ	반자기성	②	상자기성	①

(b) $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 와 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 에서 Ni의 산화수(n)는 같다. 산화수와 d-전자의 개수는?

산화수		d-전자 개수	
-----	--	---------	--

(c) $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 과 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 의 배위결합과 자기적 성질을 원자가결합이론(Valence Bond Theory)으로 설명할 때, 각 화합물에서 Ni에 형성되는 혼성오비탈 이름은? 그리고 각 착이온의 배위구조는?

화합물	$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
혼성오비탈		
배위구조		

(d) $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 과 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 의 자기적 성질을 결정장이론(Crystal Field Theory)으로 설명할 때, 각 화합물에서 Ni의 d-오비탈 갈라짐을 자세히 그리고(drawing) 전자배치를 화살표로 표시하라.

화합물	$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
d-오비탈 갈라짐과 전자배치		

3. NiO_2^{2-} (high-spin complex)의 흡수 스펙트럼은 d-d 전이와 관련된 두 개의 흡수선을 $9,000\text{ cm}^{-1}$ 와 $16,000\text{ cm}^{-1}$ 에 가지고 있다.(Ni의 배위구조는 선형(linear)이다. O^{2-} 는 π -donor 리간드이다.)

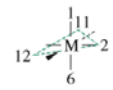
- (a) 각 격침 모델(angular overlap model)을 이용하여 d-orbital의 갈라짐을 예측하라.(에너지 준위도를 그리고 그림 위에 전자 배치를 그려 넣어라)
 (b) 두 흡수선은 어디에서 어디로의 전이인지 (a)의 그림에 표시하라. (가능한 전이는 세 개이다. 그런데 가장 낮은 orbital에서 중간 orbital로의 전이는 관측되지 않는다.)

(c) e_o 와 e_π 를 계산하여라.

TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions

Octahedral Positions	Tetrahedral Positions	Trigonal Bipyramidal Positions
----------------------	-----------------------	--------------------------------



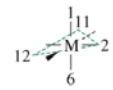


Ligand Positions for Coordination Geometries			Sigma Interactions (in units of e_σ)					
CN	Shape	Positions	Ligand Position	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	Trigonal	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T shape	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	Tetrahedral	7, 8, 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

TABLE 10.11 Angular Overlap Parameters: Pi Interactions

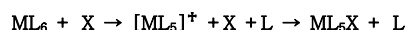
Octahedral Positions	Tetrahedral Positions	Trigonal Bipyramidal Positions
----------------------	-----------------------	--------------------------------





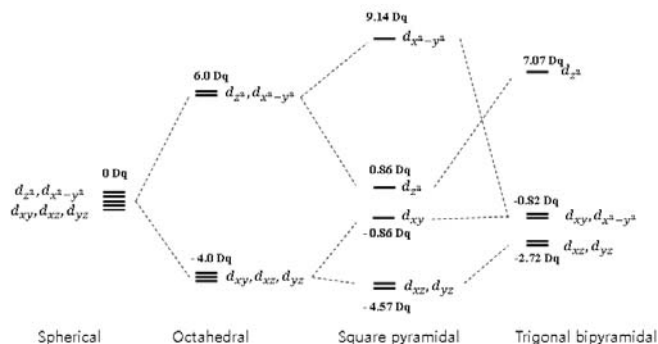
Ligand Positions for Coordination Geometries			Pi Interactions (in units of e_π)					
CN	Shape	Positions	Ligand Position	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	Trigonal	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T shape	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	0	0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

4. 많은 경우에 6배위 정팔면체 전이금속 착화합물의 리간드 치환반응(ligand substitution reaction)은 전이 상태에서 5배위수가 되는 해리 메커니즘(dissociative mechanism)을 따른다.



그림은 각 결정장(crystal field)에서의 d-오비탈 에너지 준위를 Dq 단위로 표시한 것이다. ($10 Dq = \Delta_o$)

(아래 그림이 잘 보이지 않을 경우, 별지 참조)



(a) 위의 ML_6 착화합물에서 금속이 저스핀(low-spin) d^6 전자배치를 한다면 리간드장 안정화에너지(ligand field stabilization energy, LFSE)는 얼마인가?(Dq 단위)

(b) 전이 상태([ML₆]⁺)에서 가질 수 있는 두 가지 가능한 구조를 그리고, 각 구조의 이름과 구조가 속한 점군(point group)을 쓰고 그 점군에 해당하는 지표표(character table)를 선택하라.

①

	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _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)

②

	E	2C ₄	C ₂	2σ _v	2σ _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)

구조의 그룹	구조의 이름	점군	지표표 (①, ② 중 선택)

(c) (b)의 두 가지 구조에 대하여 각 결정장(crystal field)에서 d-오비탈의 에너지 준위도를 그리고, 주어진 지표표와 에너지준위도를 참조하여 그림에 각 오비탈의 정확한(공식) 이름을 쓰시오.

구조의 이름		
d-오비탈 에너지 준위도		

(d) (b)의 두 구조에 대하여 각각 LFSE는 얼마인가 계산하시오. 이로부터 팔면체 ML₆에서 해리 메커니즘을 따라 (b)의 두 전이 상태로 될 때 각각 ligand field activation energy (LFAE)는 얼마인지 구하시오. LFAE 만을 고려하였을 때, 해리 메커니즘에서는 (b)의 두 구조 중 어느 것을 선호하겠는지 답하고 설명하시오.

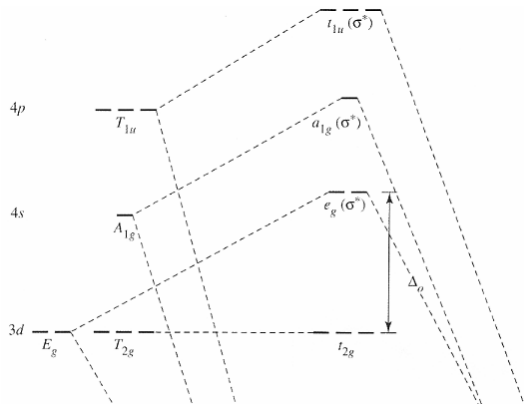
구조의 이름		
LFSE (Dq)		

LFAE (Dq)		
전이상태 에서 선호하는 구조와 그 이유		

(e) (b)의 각 구조 대하여 magnetic moment를 구하여라. (μ_B 단위로, μ = 2 √S(S+1) μ_B, μ_B는 Bohr magneton)

구조의 이름		
magnetic moment (μ _B)		

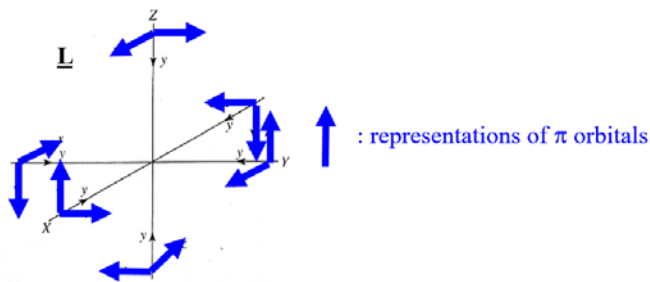
5. 아래 그림은 6배위 정팔면체 배위구조의 착화합물(ML₆)에서 σ-interaction 만 고려하였을 때 분자궤도함수의 에너지 준위를 나타낸 것이다.(일부분만 보여주고 있다.)



(a) t_{2g} 오비탈의 모양을 그려라.(3개)

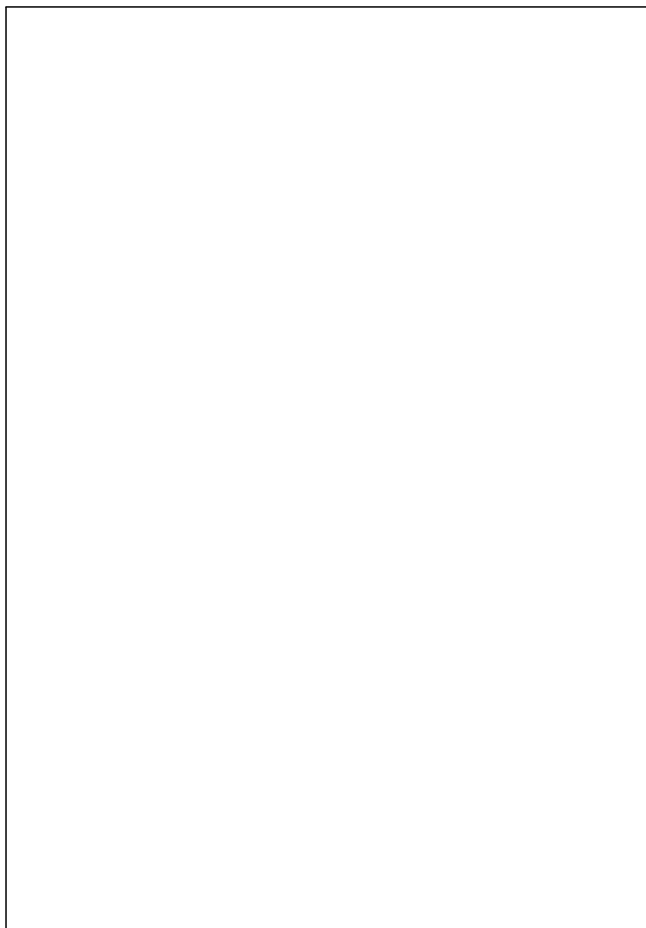
--	--	--

(b) ML_6 에서 금속과 리간드 사이의 π -interaction을 알아보려고 한다. 리간드의 π -오비탈 12개를 아래와 같이 화살표로 표시하였을 때, 이에 대한 가약표현(Γ_π)은 $\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$ 이다. Γ_π 의 지표값을 아래 표에 적어라.



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π										

(c) 리간드 L이 π -donor 또는 π -acceptor 리간드 일 때 각각 Δ_o 가 위 그림과 비교하여 어떻게 변하는지 설명하라.



6. 다음에 대하여 바닥상태 항기호를 써라.(별지 Tanabe-Sugano 도표 참조)

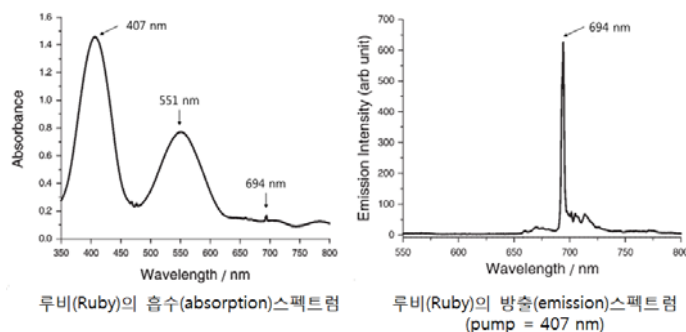
	Free Ions	Octahedral Complexes	Tetrahedral Complexes
Cu^{2+}	2D	2E_g	2T_2
V^{3+}			
Cr^{3+}			
Mn^{2+}		high-spin	low-spin
Fe^{2+}			
Ni^{2+}			

7. O_h symmetry를 가지고 있는 착화합물이 다음의 전자 배치를 할 때 A, E, T 중 어느 state에 해당하는지 써라.

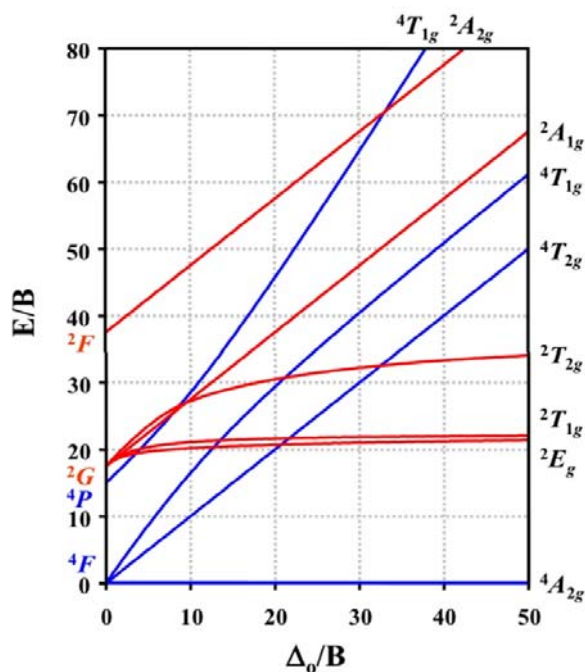
$t_{2g}^4 e_g^2$		t_{2g}^6	
$t_{2g}^3 e_g^3$		t_{2g}^5	
e_g			

8. 루비(Ruby)는 알루미늄(Al_2O_3)의 Al^{3+} 자리에 Cr^{3+} 가 결점으로 들어가 있는 보석이다. 루비는 빨간색으로 보이는데 보통 물감처럼 빨간색으로 보

이는 것뿐만 아니라, 자세히 보면 Ruby에서 빨간색의 빛이 방출되어 나오는 것을 볼 수 있어서 아름답게 보인다. 또한 루비는 루비 레이저의 소재로도 쓰인다. 다음 그림은 루비의 흡수스펙트럼과 방출스펙트럼으로 스펙트럼은 Cr^{3+} 때문에 발생한다.



(a) 흡수스펙트럼에 있는 407, 551, 694 nm 흡수선은 각각 어느 항에서 어느 항으로의 전이에 해당하는지 아래 Tanabe-Sugano diagram에 화살표로 표시하라.

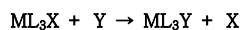


(b) 694 nm 흡수선은 407, 551 nm 흡수선에 비해 신호세기가 매우 약하다. 그 이유는 무엇인가?

(c) 루비에서 Cr^{3+} 의 리간드장갈라짐에너지(Δ_o)는 cm^{-1} 단위로 얼마인가?

(d) 위의 오른쪽그림에서 407 nm의 빛으로 루비를 여기(excited)시켰을 때 694 nm의 빛이 방출되는 mechanism을 에너지 준위도를 이용하여 설명하시오.

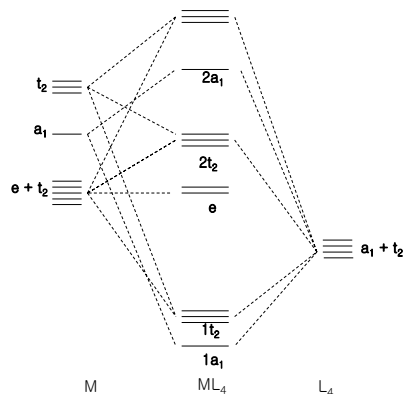
9. 어떤 4배위 사각평면 착화합물에서 리간드 치환반응의 반응속도가 아래와 같았다. 이에 대하여 적당한 반응 mechanism을 제안하라.



$$\text{rate} = k_1[\text{ML}_3\text{X}] + k_2[\text{ML}_3\text{X}][\text{Y}]$$

10. MnO_4^- 는 사면체 배위 구조를 가진다. MnO_4^- 의 흡수 스펙트럼을 관찰하면 $18,500\text{ cm}^{-1}$ 와 $32,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 강한 흡수선이 보인다.

다음은 4면체 착화합물에서의 MO 에너지 준위도이다.



MnO_4^- 의 두 흡수선으로부터 Δ_t 를 구하고, 그 근거를 설명하라