

[1] 다음과 같은 재료들이 있다고 한다. (총25점)

- A) Cd 막대기 10 gram, $\varepsilon^\circ(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = -0.4026 \text{ V}$
- B) Zn 막대기 10 gram, $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$
- C) Ag 막대기 10 gram, $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$
- D) Cu 막대기 10 gram, $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.3402 \text{ V}$
- E) 1M CdSO_4 용액이 100 mL 담겨있는 비이커,
- F) 1M ZnSO_4 용액이 100 mL 담겨있는 비이커,
- G) 1M AgNO_3 용액이 100 mL 담겨있는 비이커,
- H) 1M CuSO_4 용액이 100 mL 담겨있는 비이커,
- I) 염다리 (Salt bridge),
- J) 전선,
- K) 물 100 mL 담겨있는 비이커.

금속의 종류와 상관없이 모든 금속의 원자량은 100 g/mol 이고 밀도는 10.0 g/cm^3 이라고 하자.
Faraday constant = 96485 C/mol

다음과 같은 표를 만들면 많은 문제가 해결된다 (물론 만들지 않아도 되지만 그럴 경우 실수하기 쉽다. 따라서 학생이 얼마나 논리적인지 알 수 있다).

산화	환원	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+	Cu^{2+}
	Cd	X	X	1.202 V	0.743 V
	Zn	0.360 V	X	1.562 V	1.103 V
	Ag	X	X	X	X
	Cu	X	X	0.459 V	X

a) A부터 J까지의 재료를 사용하여 ΔG 가 음의 값을 가지는 전지를 몇 종류 만들 수 있는가? (3점)

A, B, C, D중 절대 환원전극으로 사용될 수 없는 것과 산화전극으로 사용될 수 없는 것은 각각 무엇인가? (2점)

정답)

6가지 만들 수 있다. (3점)

B(Zn)과 C(Ag)는 각각 환원전극과 산화전극으로 사용할 수 없다. (2점)

b) 가장 작은 알짜전지전위를 가지는 전지반응에 대한 균형 반응식을 적고 알짜전위전지는 얼마인지 나타내라. (5점)

정답)



$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{환원전극}) - \varepsilon^\circ(\text{산화전극}) = \varepsilon^\circ(\text{cd}^{2+} | \text{Cd}) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = 0.360 \text{ V} \quad (2\text{점})$$

c) b)의 경우 알짜전지전위를 a)에서의 두번째로 알짜전지전위가 큰 갈바니전지만큼 크게 하려면 어떻게 해야 하나? (5점)

정답)

네른스트식에서, $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^0 - \frac{0.0592}{n} \log_{10} Q$. (1점)

$1.202V = 0.360V - (0.0592/2)\log Q$, (2점)

$Q = [Zn^{2+}]/[Cd^{2+}] = 3.58 \times 10^{-29}$, $[Zn^{2+}] = 3.58 \times 10^{-29} M$. $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}] = 3.58 \times 10^{-29}$ 의 비율을 맞추어준다. (2점)

d) 가장 큰 알짜전지전위를 가지는 전지의 경우, 10 gram 모두가 용액에 담기게 한다면 전류가 더 이상 흐르지 않게 될 때까지 외부에 하는 일은 얼마인가? 만약 전류가 1.0 A 로 일정했다면 얼마의 시간 동안 전류가 흐르는가? (hour로 표시하시오) (5점)

정답)

$Zn | Zn^{2+} || Ag^+ | Ag$ 가 가장 큰 알짜전지전위 ($\Delta\varepsilon^0 = 1.562 V$)를 가진다. 환원전극인 Ag^+ 의 양이 0.1 mol밖에 없으므로 이것이 모두 반응하면 반응이 종결. 원자량이 100g/mol이므로 이는 0.1 mol에 해당하고 따라서 총 0.1 mol의 전자가 흐른다. 이는 $0.1 mol \times 96485 C/mol = 9648.5 C$.

따라서 $w_{전기} = -Q\Delta\varepsilon = -19297C \times 1.562V = W_{전기} = Q\Delta\varepsilon = 9648.5C \times 1.562 V = 15 kJ$. (3점)

전류가 1.0 A = 1.0 C/s 라면 $t = Q/I = 2.65 hours$ (2점)

만일 산화전극인 Zn의 양을 기준으로 작성된 경우, (2점)

$W = -Q\Delta\varepsilon = -19297C \times 1.562 V = 30 kJ$.

$t = Q/I = 5.3 hours$

e) d)의 경우, 전류가 흐르지 않을 때까지 환원전극에 도금되는 두께는 얼마인가? 표면적은 100 cm²라고 하자. (5점)

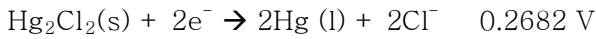
정답)

Ag 0.1 mol이 도금되고, 원자량은 100 g/mol 이므로 총 10g 이 도금된다. 밀도가 10.0 g/cm³ 이므로 이는 1 cm³에 해당한다. 표면적인 100 cm² 이므로 두께는 0.01 cm다. (5점)

아래와 같이 답안 작성되면 (4점)

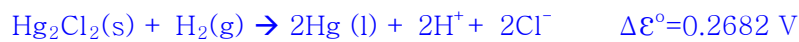
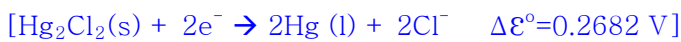
Ag 0.2 mol이 도금되고, 원자량은 100 g/mol 이므로 총 20g 이 도금된다. 밀도가 10.0 g/cm³ 이므로 이는 2 cm³에 해당한다. 표면적인 100 cm² 이므로 두께는 0.02 cm다.

[2] 염소이온의 농도를 모르는 어떤 칼로멜 [Hg₂Cl₂(s)] 전극이 있다. 이 전극을 표준수소전극에 연결하여 전지를 형성하였더니 기전력이 0.3274 V 가 얻어졌다. 아래 표준전극 전위 자료를 활용하여 이 Pt | H₂ (1atm) | H₃O⁺(1M) || Cl⁻(x) | Hg₂Cl₂(s) | Hg | Pt 전지에 대한 다음 물음에 답하여라. 온도는 25 °C이다. (총15점)



a) 전지 반응식과 전지의 표준기전력(Δε°)을 구하라. (5점)

정답)



(3점)

(2점)

b) Cl⁻의 몰 농도 x를 구하라. (5점)

정답)

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^{\circ} - RT/2F \ln ([\text{H}^{+}]^2[\text{Cl}^{-}]^2/P_{\text{H}_2}) \quad (2\text{점})$$

$$0.3274 = 0.2682 - 0.0592 \log_{10} x$$

따라서 x = 0.100 M이다. (3점)

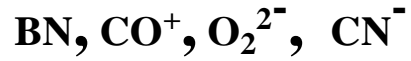
c) Hg₂Cl₂(s) → Hg₂²⁺(aq) + 2Cl⁻(aq) 화학반응의 평형상수를 구하여라. (5점)

정답)

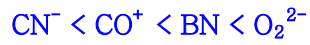
반응식 Hg₂Cl₂(s) → Hg₂²⁺(aq) + 2Cl⁻(aq) 을 얻기 위하여 위에 주어진 두 번째 전극 반응식에서 세 번째 전극반응식을 빼 준다. 이때 Δε°=0.2682 - 0.7961 V = -0.5279 V (3점)

$$-RT \ln K = -nF\Delta\epsilon^{\circ} \quad \text{이므로} \quad K = \exp(nF\Delta\epsilon^{\circ}/RT) = e^{-41.1} \quad \text{또는} \quad 10^{-17.8} \quad (2\text{점})$$

[3] 다음에 주어진 화학종들에 대하여 Molecular Orbital을 고려하여 질문에 답하시오. (총10점)



a) 이들을 두원자사이의 결합길이가 짧은 것부터 순서대로 나열하시오. (5점)
정답)



b) 이들 중 paramagnetic 한 성질을 나타내는 것을 모두 고르시오. (3점)
정답)



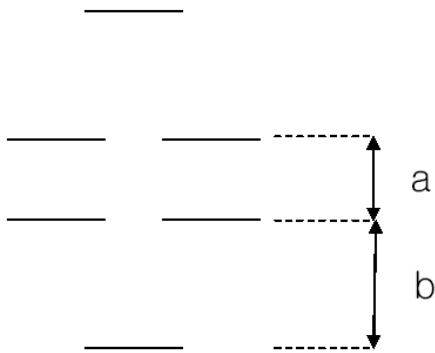
(CO⁺ 포함한 다른 것 표시했을 때 1점, CO⁺가 없거나 4개 모두 표시했을 때 0점 처리)

c) 이들 중 F₂와 결합에너지가 가장 비슷한 것을 고르시오. (2점)
정답)



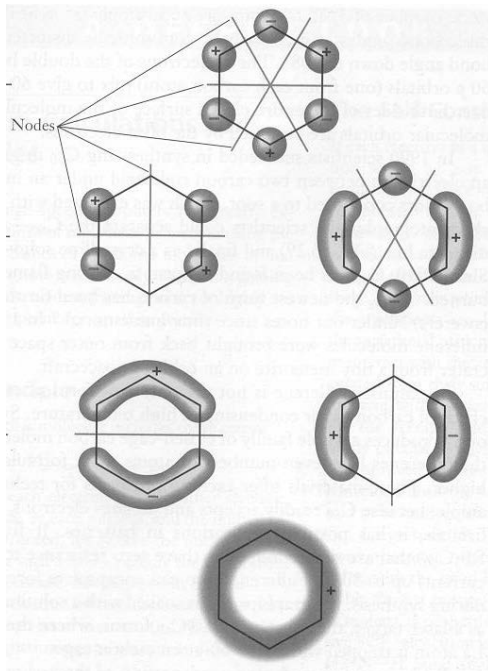
(b번과 동일 채점기준)

[4] 다음 그림은 벤젠에서 6개의 탄소 p_z 오비탈이 비편재 π 결합을 이룰 때 분자오비탈 (MO)의 에너지 준위를 나타낸다. 이 그림을 보고 다음 물음에 답하여라. (총10점)



a) 6개 MO의 그림을 그려라. (5점)

정답)



+ - 표시 없으면 1점, 6개는 5점, 5,4개 맞으면 4점, 3개는 3점, 2개 1점, 1개 1점.

b) π 결합을 형성할 때 C-C결합당 평균 에너지를 a, b로 나타내어라. (3점)

정답)

$$a/2 \times 4 + (b + a/2) \times 2 = 3a + 2b, \text{ C-C결합당 평균에너지} = (3a + 2b)/6$$

c) 자외선을 쬐어 벤젠 분자의 전자상태를 여기 시킬 때 필요로 하는 최소 에너지를 a, b로 나타내라.

(2점)

정답) a

[5] O₃ 의 경우, (총15점)

a) 중심의 O 원자는 어떤 혼성화를 하고 있나? (2점)

정답) 총 원자가 전자수는 $3 \times 6 = 18$

sp² 혼성화.

b) (결합에 있는 전자는 몇 개이며 고립전자쌍에 있는 전자는 몇 개인가? (3점)

정답)

바깥 산소와 중심산소 사이의 결합 2개에 각각 2개씩. $2 \times 2 = 4$. 그리고 sp² 오비탈의 나머지는 고립전자쌍으로 전자 2개.

c) π 비결합 오비탈을 제외한 나머지 비결합 오비탈에 있는 전자는 총 몇 개인가? (2점)

정답)

산소의 2s에 2개씩 4개. 그리고 각 산소는 비결합 2p 오비탈에 2개씩 차면 총 $2 \times 2 = 4$. 따라서 총 $4 + 4 = 8$ 개.

d) π 결합 오비탈과 π 비결합 오비탈에 각각 몇 개씩의 전자가 있나? (3점)

정답)

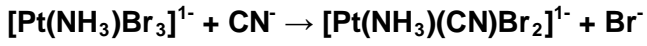
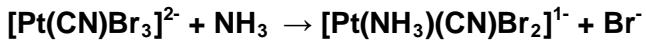
π 결합 오비탈과 π 비결합 오비탈에 각각 2개씩의 전자가 있다.

e) 결합차수는 얼마이고 결합당 결합차수는 얼마인가? (5점)

정답)

결합차수 = $1/2(6 - 0) = 3$ (3점). 결합이 2개 이므로 결합당 1½. (2점)

[6] PtBr_4^{2-} 로부터 다음과 같은 반응들을 통하여 새로운 화합물을 합성하였다.



이때 얻어진 최종화합물 A와 B는 같은 화학식을 가지고 있음에도 불구하고 동일한 화합물이 아니었다.

(총15점)

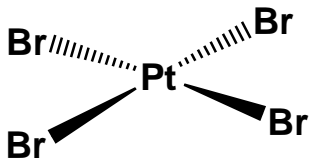
a) 위 화합물들에서 Pt의 d orbital에 있는 전자의 수는 몇 개인가? (2점)

정답)

8 개

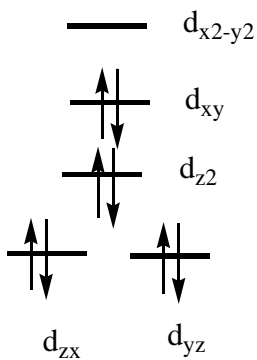
b) PtBr_4^{2-} 의 구조를 그리시오. (3점)

정답) Square planar, 평면사각형구조



c) 이들 화합물에서 Pt의 crystal field energy diagram을 그리시오. (10점)

정답)



[7] Co와 CO로 이루어진 코발트 카보닐 화합물을 가열하면 CO는 기체로 발생하고 원소상태의 코발트가 남는다. 이 화합물 10.20g을 처리할 때 25°C, 3.00기압하에서 1.94 L의 CO(g)를 얻었다. CO의 분자량은 28.01g/mol이고 Co의 원자량은 58.933g/mol이다. $R=0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이다. (총15점)

a) 이 화합물의 실험식은 무엇인가? (3점) 만약 이 분자에는 CO 리간드가 8개 있다면 분자식은 무엇인가? (2점)

정답)

CO의 무게는 다음과 같다. $n=PV/RT = (3\text{atm})(1.94\text{L})/(0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298\text{K})=0.238 \text{ mol}=0.238 \times 28.01 \text{ g} = 6.67\text{g}$. 따라서 Co의 무게는 $10.2\text{g}-6.67\text{g}=3.53\text{g}=3.53/58.933 \text{ mol} = 0.0599 \text{ mol}$.

따라서 $\text{CO}:\text{Co}=0.238:0.0599=4:1$

즉 실험식은 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 이다(3점). CO 리간드가 8개이므로 분자식은 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2점)이다.

b) 18-electron rule을 만족시키기 위해서는 어떠한 구조를 가져야 하는가? 가장 간단한 구조를 생각해 보라. (5점)

정답)

Co자체에 9개의 전자가 있고 다른 Co와 공유하는 전자쌍중 하나를 생각하면 10개가 있고 나머지 8개는 리간드에서 가져와야 한다. 가장 간단한 방법은 각각의 Co가 4개씩의 CO리간드를 배위(5점)하면 된다.

c) 실험적으로 관측해 보니 이 분자에서는 2개의 CO리간드가 두 Co 원자 사이에 걸쳐져 있는 것으로 (bridging, 다리결합) 밝혀졌다. 이 경우에도 여전히 18-electron rule을 만족하는가? (5점)

정답)

다리결합을 하는 CO리간드에서는 하나씩의 전자만을 가져오므로 여전히 18 전자 법칙을 만족한다. (5점)

[8] 다음 각각이 옳은지 틀린 지 O, ×로 답하라. (총15점)

a) Pt^{2+} 는 NH_3 와 정사각형 구조의 착화합물을 쉽게 형성할 수 있으나 Co^{2+} 는 어렵다. (3점)

정답) O (Co^{2+} 는 정사면체 착물형성)

b) Fe^{2+} 와 같은 금속이온의 low spin 팔면체 착화합물은 산소분자보다 상자기성이 약하다. (3점)

정답) O (d^5 이므로 홀전자가 없다)

c) Ethylenediamine 3분자가 Pt^{4+} 이온에 배위하여 형성한 화합물에는 4가지 이성질체가 존재한다. (3점)

정답) × (두가지 광학이성체가 존재)

d) Ligand field이론은 Co^{2+} 에 대한 Cl^- 리간드와 CO 리간드의 결합세기 차이를 설명할 수 없다. (3점)

정답) × (설명가능)

e) 리간드 교환반응은 전이금속원소의 촉매 화학 작용과 밀접한 관계가 있다. (3점)

정답) O (관계있음)

[9] 팔면체 배위착물 (octahedral coordination complex) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ 에 관한 다음 질문에 답하시오. (Co의 원자번호: 27) (총15점)

a) 위 배위착물의 배위수, 코발트의 산화수, 그리고 이름을 쓰시오. (3점)

정답)

배위수 6(1점), 산화수 +3 Co(III) (1점), dichloro diethylenediamine cobalt(III) chloride(1점)

b) 위 배위착물 1 mol 이 들어있는 수용액에 3 mol 의 AgNO_3 를 가했을 때 몇 mol의 AgCl 침전이 만들어 지는가? (3점)

정답)

AgCl 1 mol이 생성되어 침전됨

c) 위 배위착물 이온의 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^{+1}$ 이성질체를 모두 밝히시오. (3점)

정답)

3개 trans isomer, cis isomer, cis isomer의 optical isomer (enantiomer)

d) 저스핀 착물 (low spin complex) 인 위 배위착물 이온의 d electron configuration을 밝히고, 결정장 안정화 에너지 (crystal field stabilization energy) 값을 구하시오. (3점)

정답)

Co^{3+} , $3d^6$ (1점)

t_{2g}^6 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 에 각 2개의 전자를 가짐)

CFSE = $-12/5 \Delta_o$ (2점)

e) 위 배위착물은 상자성을(paramagnetic) 나타내는가 반자성을(diamagnetic) 나타내는가? (3점)

정답)

반자성 (diamagnetic)

[10] 초록색인 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ 배위착물의 수용액에 암모니아를 붙어 넣으면 수용액의 색이 변화한다. 어떤 배위착물이 생성되는지를 밝히고 색 변화를 예측하여 보시오. (총5점)

정답)



물에 비해 암모니아 리간드가 more strong field ligand이므로 crystal field splitting energy의 값이 커지고, 그 결과로 짧은 파장의 빛을 흡수하므로 (적색 → 노랑) 수용액의 색은 초록색에서 푸른색(2점)으로 변화한다.

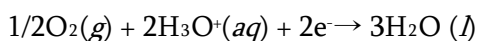
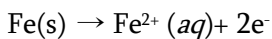
[11] The molecular ion HeH^+ has an equilibrium bond length of 0.774 \AA . Draw an electron correlation diagram for this ion, indicating the occupied molecular orbitals. Is HeH^+ paramagnetic? When the HeH^+ ion dissociates, is a lower energy state reached by forming $\text{He} + \text{H}^+$ or $\text{He}^+ + \text{H}$? (총10점)

정답)

The HeH^+ ion has the electron configuration $(\sigma_{1s})^2$. electron correlation diagram (4점)

Its bond order is 1, and it is diamagnetic. (3점) The lower energy state should be reached by the reaction $\text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}^+$ (3점). This set of products is more stable than $\text{He}^+ + \text{H}$ because in it the two electrons are both close to the +2 charge of the helium nucleus instead of the +1 charge of the hydrogen nucleus and very roughly the same distance from each other.

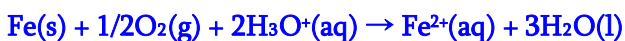
[12] Two half-reactions proposed for the corrosion of iron in the presence of oxygen are



Calculate the standard cell voltage for this pair of reactions operating as a galvanic cell. Is the overall reaction spontaneous under standard conditions? As the water becomes more acidic, does the driving force for the rusting of iron increase or decrease? [Standard reduction potentials: $\text{O}_2(g) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} \quad \varepsilon^\circ = 1.229 \text{ V}$, $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s) \quad \varepsilon^\circ = -0.409 \text{ V}$] (총10점)

정답)

The standard cell voltage for the rusting of iron according to the overall equation



Is $\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{cathode}) - \varepsilon^\circ(\text{anode}) = 1.229 - (-0.409) = 1.638 \text{ V}$ (4점). The overall reaction is spontaneous (3점). There is a considerable driving force for the rusting of iron at a pressure of $\text{O}_2(g)$ of 1 atm and a pH of 0. Making the water more acidic has increased the driving force (3점).

Periodic Table

1 H 1.008																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.8	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.0	10 Ne 20.2
11 Na 23.0	12 Mg 24.3											13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9
19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.9	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 see below	72 Hf 178.5	73 Ta 181.0	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 see below	104 Rf (257)	105 Db (260)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110	111	112						

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U 238.1	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (245)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
-------------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------