

2010학년도 중등 화학교사 신규임용후보자 선정경쟁시험

무기화학분야 문제분석 및 풀이

글 | 민길식(경북대학교 화학교육과, minks@knu.ac.kr)

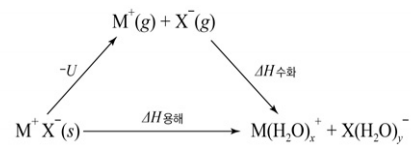
1. 출제경향 분석

2010학년도 중등학교 화학교사 신규임용후보자 선정경쟁 시험에서 무기화학이 차지하는 비중은 7문항 12.5점으로, 문항수로 환산한 비중은 15%이고, 배점으로 환산한 비중은 15.6%이었다. 비교적 무기화학 및 실험의 전 분야에서 고루 출제가 되었으며, 평가 영역 중 분자구조 및 결합론, 대칭성과 군론, 고체화학, 배위화학, 유기금속 화학 분야를 중심으로 출제 되었다. 출제 문항에서는 내용에 대한 이해 여부와 그 적용을 중심으로 복합적 사고가 요구되는 문제가 대부분을 차지하고 있었다. 따라서 수험생의 입장에서는 무기화학의 전반적인 지식을 이해하고 이를 적용할 수 있는 능력이 요구된다. 문제의 배점이 1.5 점에서 2.5점 까지 문항이 출제되

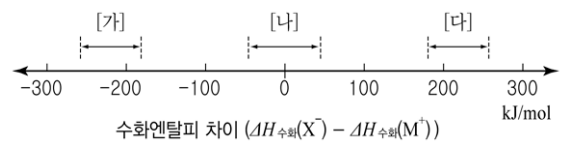
어 비교적 난이도의 균형을 유지하였다. 데이터 자료 및 그림이 주어지고 이에 대한 이해여부를 묻는 문제가 주로 출제되었다. 표1은 무기화학 영역의 평가요소 및 출제문항번호를 나타낸 것이다.

2. 문항분석 및 풀이

14. 그림은 이온 화합물이 물에 용해되는 과정에서의 엔탈피변화 ($\Delta H_{\text{용해}}$), 격자로부터 이온이 해리되는 엔탈피($-U$), 그리고 해리된 두 이온이 수화될 때의 수화엔탈피($\Delta H_{\text{수화}}$)의 관계를 나타낸다.



다음과 같이 이온 화합물을 음이온과 양이온의 수화엔탈피 차이 ($\Delta H_{\text{수화}}(X^-) - \Delta H_{\text{수화}}(M^+)$)에 따라 [가] ~ [다] 영역으로 분류하면, 세 이온 화합물(LiBr, RbF, CsI)은 각각 서로 다른 영역에 속한다.



세 이온 화합물(LiBr, RbF, CsI)에 대한 설명으로 옳은 것을

[표 1] 무기화학 및 실험 과목의 평가 영역 및 평가 내용 요소

평가 영역	평가 내용 요소	문항 번호
대칭성과 군론	점군, 군의 특성과 표현, 대칭성의 응용	32
고체화학	결정성 고체의 구조	15
	이온결정형성의 열역학	14
배위화학 (결합 및 스펙트럼)	결합이론: 원자가 결합, 결정장 리간드장 이론, 전자스펙트럼	27,31
배위화학 (구조와 이성질체)	배위수, 배위구조 및 이성질 현상	29
유기금속 화학	유기금속의 촉매반응	33

<보기>에서 모두 고른 것은?

<보 기>

ㄱ. RbF는 [가]에 속한다.
 ㄴ. [다]에 속한 화합물의 용해 과정은 발열반응이다.
 ㄷ. 양이온의 물 교환반응 속도는 [가]에 속한 화합물의 양이온이 [나]에 속한 화합물의 양이온보다 느리다.

- ① ㄱ ② ㄷ ③ ㄱ, ㄴ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

▶ 문항분석

이온성고체의 용해도와 관련된 내용이다. 이온성 화합물을 녹이려면 격자내의 이온 간의 Madelung 에너지 또는 정전기적 인력이 극복되어야 한다. 용매화 엔탈피의 크기에 기여하는 요인으로 ① 이온에 배위하는 용매의 고유능력 ② 용해와 관련된 이온의 크기이다. 용매 분자와 이온 간의 상호작용의 세기와 종류는 이온의 크기에 매우 의존한다. 즉, 문제에서 제시된 격자에너지(U)와 수화에너지 ($\Delta H_{\text{수화}}$)의 이온크기와 관련된 식을 이해하고 있어야 한다.

$$\text{즉, } U = f_1 \left(\frac{1}{r_+ + r_-} \right) \quad \Delta H_{\text{수화}} = f_2 \left(\frac{1}{r_+} \right) + f_3 \left(\frac{1}{r_-} \right)$$

위의 두 식으로부터 격자에너지는 양이온과 음이온의 크기가 유사할 때 커지게 된다. 이것은 용해도 감소와 연결된다. 그리고 양이온과 음이온의 상대적인 크기의차가 커지면 격자에너지는 감소하게 되고 반대로 수화엔탈피($\Delta H_{\text{수화}}$)가 커지게 된다. 이것으로 인해 용해도가 증가하는 효과가 있게 된다. 이러한 사실로부터 제시문에 있는 (가),(나),(다)에 해당하는 이온성 화합물을 결정할 수 있게 된다.

(가)의 경우, $\Delta H_{\text{수화}} \approx -200 \sim -250 \text{ kJ/mol}$,

$$\Delta H_{\text{수화}}(X^-) - \Delta H_{\text{수화}}(M^+) < 0$$

$\therefore \Delta H_{\text{수화}}(X^-) - \Delta H_{\text{수화}}(M^+)$; 이 조건을 만족하려면 양이온의 크기가 음이온보다 커야한다. ($\Delta H_{\text{수화}} < 0$) 따라서 (가)는 RbF이다.

(다)의 경우는 $\Delta H_{\text{수화}}(X^-) > \Delta H_{\text{수화}}(M^+)$ 이므로, 위와 마찬가지로 양이온의 크기가 음이온보다 작아야 한다. 따라서 (다)는 LiBr이다.

(나)의 경우 수화엔탈피의 차이가 적다. $\Delta H_{\text{수화}}(X^-) \propto \frac{1}{r_-}$, $\Delta H_{\text{수화}}(M^+) \propto \frac{1}{r_+}$ 이므로, 수화엔탈피의 차이가 적다는 것은 $r_+ \approx r_-$ 라는 것을 뜻한다. 따라서 (나)는 CsI라고 결정할 수 있다.

▶ 정답 및 배점: ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ (2점)

▶ 풀이 및 해설

<보기>

ㄱ. 맞는 설명 (위의 설명 참고)

ㄴ. $\Delta H_{\text{용해}} = -U + \Delta H_{\text{수화}}$; (다)와 같이 양이온과 음이온의 크기의 차가 클수록 $\Delta H_{\text{수화}}$ 는 커지게 된다.

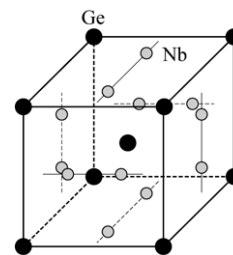
($\Delta H_{\text{수화}} < 0$) 따라서 (다)의 용해과정은 발열반응이다.

[(가)도 마찬가지로 발열반응이다.]

ㄷ. (가) \rightarrow Rb⁺ (나) \rightarrow Cs⁺; 양이온의 크기 = Rb⁺ < Cs⁺

양이온의 크기가 작을수록 양이온과 물 분자의 이온-쌍극자 상호작용이 크다.(양이온의 핵과 물 분자의 전자와의 상호작용 증가) 따라서 Rb⁺의 물 교환반응 속도는 Cs⁺의 물 교환 반응 속도보다 느리다.

15. 그림은 A₃B 형태인 Nb₃Ge의 결정구조 단위세포를 나타낸 것으로, Ge 원자(●)의 체심 입방 구조에 Nb 원자(○)가 한 면에 2개씩 배열된 구조이다.



또 다른 A₃B 형태의 합금인 Cu₃Au는 Nb₃Ge과는 달리 금 원자들이 단순 입방(simple cubic) 형태를 이루고 있으며 전체적으로 원자들이 입방 밀집 구조(cubic closest packing)를 이루고 있다. Nb₃Ge 및 Cu₃Au에 대한 설명으로 옳은 것을 <보기>에서

모두 고른 것은?

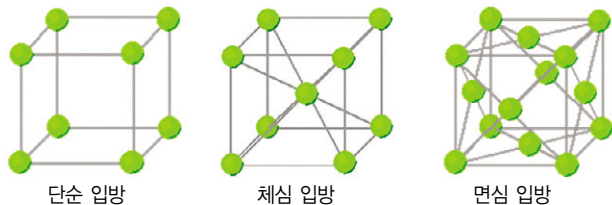
<보기>

- ㄱ. Nb₃Ge는 단위세포당 모두 4개의 원자를 포함하고 있다.
- ㄴ. Cu₃Au의 단위세포에서 금 원자는 입방체의 꼭지점 그리고 구리 원자는 면 중심에 1개씩 위치해 있다.
- ㄷ. Cu₃Au의 단위세포에서 구리가 모두 금이라면 금 원자는 ABABAB... 형태로 조밀하게 쌓인다.

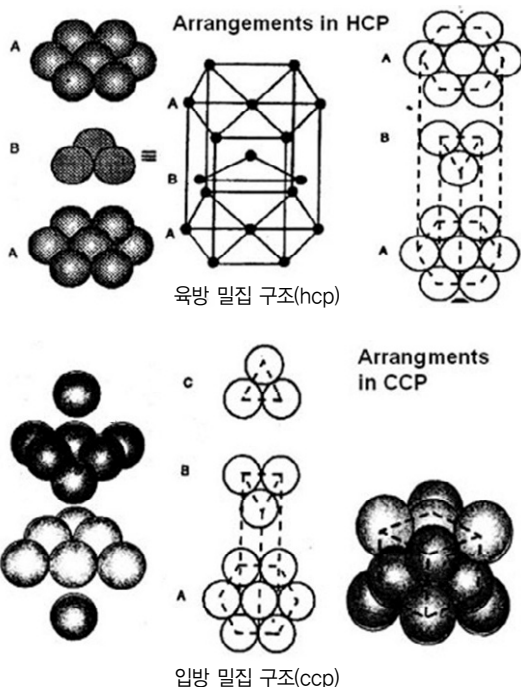
- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄷ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

▶ 문항분석

결정성 고체에 대한 내용이다. 고체의 구조에 대하여 이해하고 있는가를 확인하는 문제로 볼 수 있다. 이것을 해결하기 위해서는 고체의 기본구조를 잘 알고 있어야 한다. 기본구조 중에서 단순입방구조, 체심입방구조, 면심입방구조를 아래에 나타내었다.



밀집구조로는 육방밀집구조와 입방밀집구조가 있으며 그들의 쌓임과 구조를 아래에 나타내었다.



위 문제의 경우 언급한 구조들을 이해하고 공간적인 부분을 파악할 수 있는 능력이 있으면 해결할 수 있는 문제로 볼 수 있다.

▶ 정답 및 배점: ② ㄴ (2점)

▶ 풀이 및 해설

(풀이)

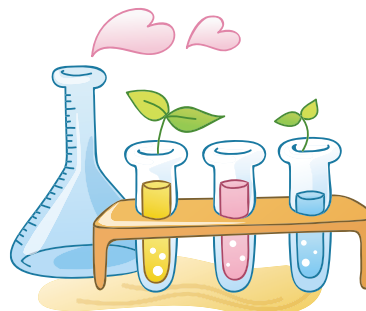
<꼭지점 : 1/8기여, 면 : 1/2 기여, 중심: 1 기여 → 알고 있어야 함>

ㄱ. NbGe의 단위 세포 당 개수 : Ge = 1개(중심, 체심)+8개 × 1/8(꼭지점, 체심) = 2개

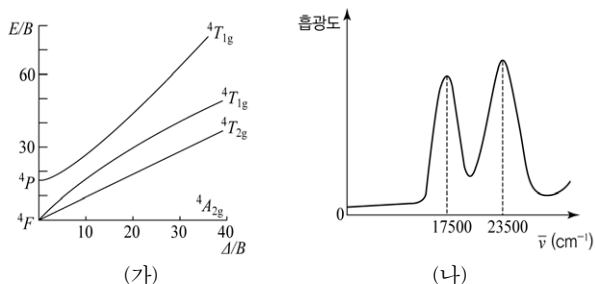
Nb = 12개 × 1/2(면) = 6개 따라서 총 8개의 원자를 포함한다. (이 경우 Ge의 개수만 알아내어도 화학식으로부터 Nb가 3배가 되므로 유추 가능함)

ㄴ. Cu₃Au에서 금 원자는 단순 입방형태를 이루므로 꼭지점에 1개씩 위치(모두 8개)하고(단순입방구조 참고), 전체적으로 입방밀집구조를 이루므로(위의 입방밀집구조참고) 꼭지점 외에 면에 위치하게 된다. 따라서 구리원자는 면 중심에 1개씩 위치(모두 6개)하게 된다. 이 경우 원자의 개수에 대한 기여도를 고려하면, Cu₃Au의 단위세포 당 Au 1개(8개 × 1/8=1), Cu 3개(6 × 1/2=3개) 로 Cu₃Au 화학식과 일치한다.

ㄷ. Cu₃Au의 단위세포에서 구리가 모두 금이라면 (Cu₃Au → Au₄), 설명한 구조에서 입방밀집구조를 이루고 있으므로, 이것은 ABCABC... 형태로 조밀하게 쌓이게 된다.(위의 입방밀집구조 참고)



27. 그림 (가)는 팔면체 d^n 전자 배치에 대한 동일한 스핀 다중도만을 나타낸 Tanabe-Sugano 도표이고, 그림 (나)는 이 전자 배치에 해당하는 전이금속 화합물 $[M(H_2O)_6]^{n+}$ 의 UV-Vis 스펙트럼이다. B 는 Racah parameter로 전자 간 반발 정도를 나타낸다.



이에 대한 설명으로 옳은 것을 <보기>에서 모두 고른 것은? [2.5점]

< 보 기 >

ㄱ. (가)는 d^3 에 대한 도표이다.
 ㄴ. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 전이 에너지는 착물의 Δ_o 이다.
 ㄷ. 착물의 B 값은 자유 이온의 B 값보다 크다.
 ㄹ. 23500 cm^{-1} 흡수띠는 전자 한 개의 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 전이에 해당된다.

- ① ㄱ, ㄷ ② ㄴ, ㄹ ③ ㄷ, ㄹ
 ④ ㄱ, ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄹ

▶ 문항분석

팔면체 d^n 전자배치를 갖는 전이금속 화합물의 Tanabe-Sugano도표와 그것의 UV-Vis스펙트럼을 도시하고 이와 관련된 내용을 묻는 문제이다. 이것을 해결하기 위해서는 전자 흡수 스펙트럼과 관련되는 다양한 개념을 알고 있어야 한다. 항 기호, 선택규칙(Laporte전이, 스핀전이)과 관련된 전이 등을 알고 있으면 해결할 수 있다고 볼 수 있다.

▶ 정답 및 배점: ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄹ (2.5점)

▶ 풀이 및 해설

ㄱ. (가)는 d^3 에 대한 도표이다. 그림(가)에서 항 기호를 보면 스핀다중도가 4이다. ($2S+1=4$) 따라서 홀 전자 수가 3개임을 알 수 있다. 홀 전자를 3개 가질 수 있는 d^n 전자배치는 $d^3(\text{Oh})$, $d^7(\text{Td})$, 그리고 $d^7(\text{Oh}, \text{고스핀})$ 이다. 문제에서 팔면체이므로 $d^7(\text{Td})$ 는 고려대상에서 제외된다. $d^3(\text{Oh})$ 의 경우 자유 이온항 4F 는 ${}^4A_{2g} < {}^4T_{2g} < {}^4T_{1g}$ 순으로 갈라지고, $d^7(\text{Oh},$

고스핀)의 경우는 자유 이온항 4F 는 ${}^4T_{1g} < {}^4T_{2g} < {}^4A_{2g}$ 로 갈라진다. 그림(가)에서 ${}^4A_{2g} < {}^4T_{2g} < {}^4T_{1g}$ 순으로 갈라졌으므로 (가)는 $d^3(\text{Oh})$ 가 맞다.

ㄴ. d^n 전자배치의 경우, 첫 번째 스핀 허용전이 Δ_o 와 비슷하거나 정확하게 일치하는 에너지를 갖는다. (d^5 , 고스핀의 경우는 제외) Δ_o 는 전이에너지 비에 매우 영향을 받기 때문에 (가)에서 도시된 전이에 대한 에너지 비 값을 이용하면, Δ_o 를 정확하게 구할 수 있다.

이 제시문은 Δ_o 의 값을 구하라는 것은 아니다. 전이에 대해서 $\nu_1 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} = \Delta_o = 10Dq$,

$$\nu_2 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F) = 7.5B' + 1.5\Delta_o - \frac{1}{2}[225B'^2 + (\Delta_o)^2 - 18.0B'\Delta_o]^{1/2},$$

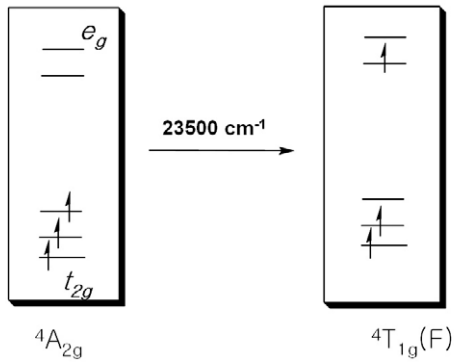
$$\nu_3 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) = 7.5B' + 1.5\Delta_o + \frac{1}{2}[225B'^2 + (\Delta_o)^2 - 18.0B'\Delta_o]^{1/2}$$

인 관계가 성립한다. 따라서 위에서 언급한 내용과 전이 관계식으로부터 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 전이에너지가 착물의 Δ_o 인 것을 확인할 수 있다. 이 문제에서는 ν_2 와 ν_3 를 구하는 식을 따로 이해할 필요는 없다.

ㄷ. B (Racah parameter)는 전자 간의 반발정도를 나타낸다. 착물의 B 값은 자유이온의 B 값보다 작다. (제시문은 크다고 했음) 이것은 B 의 정의로부터 유추할 수도 있다. 즉, 착물이 형성되면 금속과 리간드가 결합을 이루게 되는데, 이때, 금속의 전자는 결합된 리간드와 함께 큰 분자궤도함수에 걸쳐 넓게 퍼질 수 있다. 이것은 구름퍼짐효과로 알려져 있다. 팔면체 착물에서 전자 상자성 공명 스펙트럼으로 확인되었다. 따라서 분자궤도함수 전체로 전자가 퍼지게 됨으로써 전자간의 반발도 줄어들게 되어서 B 값도 착물에서 자유이온보다 작게 되는 것이다.

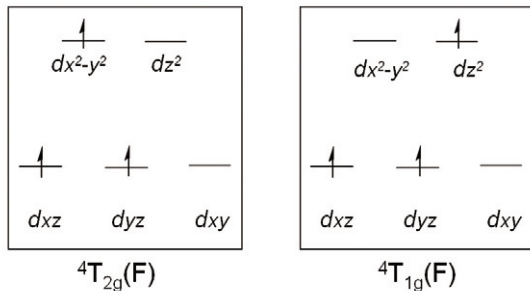
$$\begin{aligned} \text{ㄹ. } & {}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F) = \Delta_o = 17500\text{ cm}^{-1} \\ & {}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F) = 23500\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4A_{1g}(F)$; change transfer band (여기서는 나타내지 않았음)



참고 : 3중 축퇴

위의 그림에서 보듯이 ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ 전이는 전자 하나의 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 전이에 해당한다. 참고로 ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ 전이 역시 전자 하나의 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 전이에 해당하나, 전자의 배치 상태가 다르기 때문에 ${}^4T_{1g}(F)$ 와 ${}^4T_{2g}(F)$ 에너지가 다르다. 에너지적으로 ${}^4T_{1g}(F) > {}^4T_{2g}(F)$ 인 이유는 다음과 같다. 예를 들면 들뜬 전자 하나가 e_g 오비탈의 d_{z^2} 오비탈을 점유할 때 남은 두 개의 전자는 t_{2g} 오비탈의 d_{xz} , d_{yz} 에 채워지게 되면 z 축 성분의 오비탈간의 반발의 증가로 에너지가 증가하나 (${}^4T_{1g}(F)$), 전자 하나가 e_g 오비탈의 $d_{x^2-y^2}$ 있는 경우는 (${}^4T_{2g}(F)$) 오비탈간의 반발의 감소로 에너지가 전자의 경우보다 낮아진다. 따라서 전자 하나의 전이 즉, $t_{2g} \rightarrow e_g$ 일지라도 어떤 오비탈에 전자가 배치되느냐에 따라서 에너지가 달라지게 된다. (아래 그림 참조)



이것으로부터 23500 cm^{-1} 는 ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ 전이라는 것을 알 수 있다.

따라서 ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ 전이는 전자하나의 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 전이에 해당한다.

29. 배위화합물은 금속에 결합된 리간드에 따라 결합 구조뿐만 아니라 물질의 특성도 달라진다. Co^{3+} 의 배위화합물에 대한 설명으로 옳은 것을 <보기>에서 모두 고른 것은? (단, en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 이다.) [1.5점]

- <보기>
- ㄱ. $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 점군은 D_3 이다.
 - ㄴ. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 의 자기적 특성은 상자성이다.
 - ㄷ. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{BrCl}]^+$ 의 광학 이성질체는 1쌍이다.

- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄷ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

▶ 문항분석

Co^{3+} 의 배위화합물이 리간드에 의존하여 달라지는 물질의 특성에 대한 문제이다. 이 문제를 해결하기 위해서는 화합물이 가질 수 있는 대칭성에 대하여 이해하고 있어야 하며, 금속이온에 영향을 주는 리간드의 분광 화학적 계열에 대하여도 알고 있어야 한다. 마지막으로 팔면체 착물의 이성질 현상에 대해서도 이해하여야 한다. 이성질체에는 구조이성질체(이온화이성질체, 연결이성질체, 배위결합이성질체, 수화물이성질체)와 입체이성질체(부분입체이성질체, 광학이성질체)가 있다. 모두 알고 있어야 하겠지만, 여기서는 광학이성질체에 대한 것을 묻고 있다.

▶ 정답 및 배점: ① (1.5점)

▶ 풀이 및 해설

ㄱ. $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 점군은 D_3 이다. 이 착이온은 주축이 C_3 이며, 여기에 수직인 3개의 C_2 축이 있다. ($C_3 \perp 3C_2$) 그리고 σ_h 와 σ_v 는 없으므로 D_3 점군에 속한다.

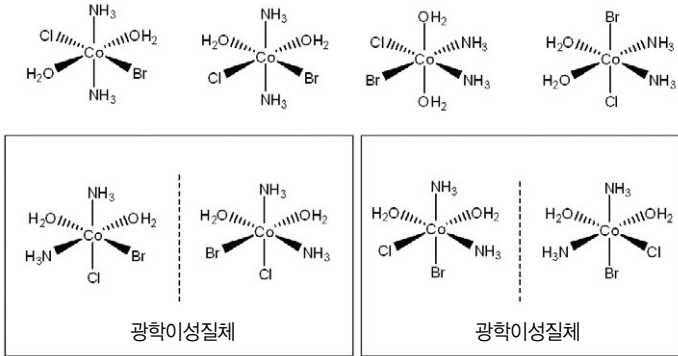
(다른 화합물의 점군을 결정하는 방법도 반드시 숙지하여야 한다.)

ㄴ. d궤도함수는 팔면체를 이룰 때, t_{2g} 와 e_g 로 나누어진다.

t_{2g} 와 e_g 의 에너지 차이는 결합되는 리간드와의 결합세기에 의존하는데 강한장을 유발하는 리간드일수록 에너지차이는 크다. CN⁻ 리간드는 CO와 함께 매우 강한장을 유발하는 리간드이다. 따라서 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 착이온의 t_{2g} 와 e_g 의 분열은 매우 크다. 이때 d궤도함수의 전자는 e_g 로 올라가기보다는 t_{2g} 에서

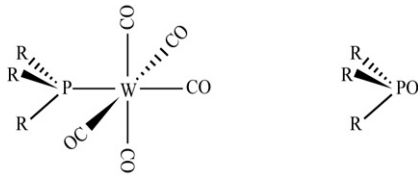
쌍을 이루는 것이 훨씬 안정하다. ($\Delta_0 > P$) \Rightarrow 6개의 d전자는 모두 t_{2g} 에서 쌍을 이룬다. \Rightarrow 반자성을 띠게 된다.

ㄷ. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{BrCl}]^+$ 의 이성질체를 모두 도시하면 다음과 같다. (간단하게 $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{cd}$ 로 바꾸어서 하는 것이 더 편리하다.)



\therefore 8개의 이성질체와 2쌍의 광학이성질체를 갖는다.

31. 그림은 R_3P 를 포함한 화합물 $(\text{R}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ 와 R_3PO 의 구조를 나타낸 것이다. 여기서 R은 메틸(Me) 또는 F이다.



이에 대한 설명으로 옳지 않은 것은?

- ① P의 *trans* 위치에 있는 CO의 결합 길이는 $(\text{Me}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ 가 $(\text{F}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ 보다 길다.
- ② $(\text{R}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ 에서 W는 CO 리간드와 π 역결합(back bonding)을 한다.
- ③ PO의 적외선 신축 진동수는 F_3PO 가 Me_3PO 보다 크다.
- ④ P와 O 원자의 π 결합에 참여한 주 궤도함수는 $p_\pi - p_\pi$ 이다.
- ⑤ F_3PO 에서 PO의 결합 길이는 $(\text{F}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ 에서 CO의 결합 길이보다 길다.

▶ 문항분석

이 문제는 $(\text{R}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ 과 R_3PO 의 특성을 묻는 것이다. 특

히 치환기 R의 효과를 증시하고 있다. 이러한 두 화합물의 특성을 이해하기 위해서는 $\text{P}=\text{O}$ 결합의 특성, 그리고 치환기 R에 대한 $\text{P}=\text{O}$ 결합의 세기, $\text{W}-\text{CO}$ 결합에서 역 결합, 트랜스 효과 등에 대한 내용을 알고 있어야 한다. 특히 치환기 R의 전자적 효과는 이 문제를 해결하는데 매우 중요하다.

▶ 정답 및 배점: ④ (2점)

① PMe_3 vs. PF_3 ; Me기는 전자주개효과, F는 전자당기는 효과를 가지는 작용기이다. 포스핀의 π 받개 능력은 치환기(R)의 전기음성도가 증가하면 함께 증가한다. 즉, PF_3 가 PMe_3 보다 π 받개 능력이 더 크다. $\text{W}-\text{PF}_3$ 의 결합의 세기가 $\text{W}-\text{Me}_3$ 의 결합세기보다 강하다. $\text{F}_3\text{P}-\text{W}-\text{CO}$ 에서 $\text{W}-\text{C}$ 결합의 세기는 약하고, $\text{C}\equiv\text{O}$ 결합길이는 짧아진다. $\text{Me}_3\text{P}-\text{W}-\text{CO}$ 에서 $\text{W}-\text{C}$ 결합세기는 강해지고 $\text{C}\equiv\text{O}$ 결합길이는 길어진다. (금속 원자와 리간드의 결합에서 π 결합의 경쟁관계이해)

$\text{R}_3\text{P}-\text{W}-\text{C}\equiv\text{O}$ 에서 결합의 세기에 따른 $\text{C}\equiv\text{O}$ 결합길이의 변화

P-W 결합세기	강함	약함
W-C 결합세기	약함	강함
C≡O	결합의 강화, 결합길이 감소	결합의 약화, 결합길이 증가
예	$\text{F}_3\text{P}-\text{W}-\text{CO}$	$\text{Me}_3\text{P}-\text{W}-\text{CO}$

② $\text{W}-\text{CO}$ 의 결합에서 CO리간드는 빈 π^* 궤도함수를 가지고 있으며 금속으로부터 전자를 받을 수 있다. 따라서 π 역결합을 한다. (CO리간드의 분자궤도함수의 특성을 알고 있으면 간단하다.)

③ $\text{F}_3\text{P}=\text{O}$ 에서 전기음성도가 큰 F에 의해 P원자의 전자가 제거되는 효과가 있다. $\text{P}-\text{O}$ 사이에 σ 결합만 고려하면 $\text{P}-\text{O}$ 결합이 약해지지만, $\text{P}=\text{O}$ 에서는 빈 $d\pi$ (P원자)와 $P\pi$ (O원자)사이에 π 결합을 통하여 더 강한 $\text{P}=\text{O}$ 결합이 형성된다. 따라서 $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$ 의 $\text{P}=\text{O}$ 결합보다 $\text{F}_3\text{P}=\text{O}$ 의 $\text{P}=\text{O}$ 결합의 세기가 더 강하고, 적외선 신축진동수도 $\text{F}_3\text{P}=\text{O}$ 의 $\text{P}=\text{O}$ 가 $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$ 의 $\text{P}=\text{O}$ 보다 훨씬 더 크다.

④ $R_3P=O$ 에서 P와 O는 π 결합을 한다. 위의 ③에서 설명했듯이 P원자의 빈 $d\pi$ 와 O원자의 채워진 $P\pi$ 사이에 π 결합을 한다. ($d\pi-P\pi$ 이다)

(P는 3주기 원소로 비어있는 d궤도함수를 통해 결합에 참여한다.)

⑤ $F_3P=O$ 의 PO결합길이와 $(F_3P)W(CO)_5$ 에서 CO결합길이를 정확하게 알고 있다면 쉽게 해결할 수 있을 것이다. 그러나 실제 결합길이를 모르더라도 유추할 수 있다. (실제 P=O결합 길이는 약 150pm, C≡O결합길이는 약 113pm이다.)

⇒ PO는 P=O로써 이중결합, C≡O는 삼중결합성이다. 공유 반지름에서 P는 3주기 원소로 110pm이고, 2주기인 C는 77pm이다. 정확한 값을 모르더라도 3주기원소인 P가 2주기 원소인 C보다 반지름이 더 크다는 것은 쉽게 생각할 수 있다. 이중결합이 삼중결합보다 같은 원소로 가정했을 때 일반적으로 더 길다. 위 사실을 종합하면 실제 결합길이를 모른다고 해도 문제를 해결할 수 있다.

▶ 문항분석

32. $FeCl_2$ 에 CO를 가하여 얻은 화합물 $cis-[Fe(CO)_4Cl_2]$ 을 다시 NO 분위기에서 반응시켜 $[Fe(NO)_3Cl]$ 를 얻었다. 표는 C_{2v} 와 C_{3v} 의 지표표이다.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x,y), (R_x, R_y)	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

$cis-[Fe(CO)_4Cl_2]$ 의 적외선 활성 CO 신축 진동 모드 수(A)와 $[Fe(NO)_3Cl]$ 의 적외선 활성 NO 신축 진동 모드 수(B)를 옳게 짝지은 것은? (단, $[Fe(NO)_3Cl]$ 에 있는 NO는 선형 리간드이며, 3개의 NO는 모두 동일한 조건 하에 있다.)

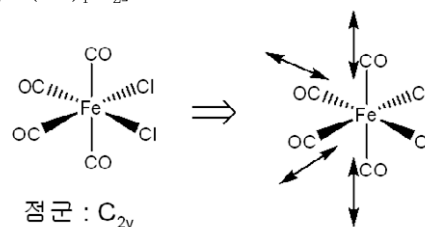
	(A)	(B)
①	3	2
②	3	3
③	4	2
④	4	3
⑤	4	4

이 문제는 $cis-[Fe(CO)_4Cl_2]$ 의 적외선활성 CO 신축 진동 모드 수와 $[Fe(NO)_3Cl]$ 의 적외선활성 NO 신축 진동 모드 수를 구하는 것이다. 이 문제를 해결하기 위해서는 대칭성과 군론에 대한 이해가 필요하다. 특정진동모드를 알아내고자 할 때 가능한 신축진동을 벡터를 이용하면 간단하게 해결할 수가 있다. (C-O의 경우 늘어나거나 줄어들 수 있다. M-C→O)

▶ 정답 및 배점: ④ (2점)

▶ 풀이 및 해설

① $cis-[Fe(CO)_4Cl_2]$



$cis-[Fe(CO)_4Cl_2]$ 의 지표와 대칭조작을 통하여(벡터 표시된 것 사용) 가약표현을 구하면 다음과 같다.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	h=4
Γ_{CO}	4	0	2	2	

문제에서 제시된 C_{2v} 지표표를 이용하여 가약표현을 기약표현으로 약분하면 다음과 같다.

$$A_1 = \frac{1}{4}(4 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 2 \times 1 \times 1 + 2 \times 1 \times 1) = 2$$

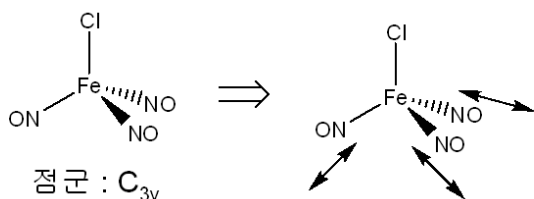
$$A_2 = \frac{1}{4}(4 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 2 \times 1 \times (-1) + 2 \times 1 \times (-1)) = 0$$

$$B_1 = \frac{1}{4}(4 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times (-1) + 2 \times 1 \times 1 + 2 \times 1 \times (-1)) = 1$$

$$B_2 = \frac{1}{4}(4 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times (-1) + 2 \times 1 \times (-1) + 2 \times 1 \times 1) = 1$$

$$\Gamma_{CO} = 2A_1 + B_1 + B_2$$

∴ A_1 은 z, B_1 은 x, B_2 는 y와 각각 대치 특성이 같으므로 적외선 활성을 가진 기약표현이다. 따라서 적외선 활성 CO 신축 진동 모드 수는 4개이다.



② $[Fe(NO)_3Cl]$ 은 문제에서 주어진 조건(NO는 선형리간드, 3개의 NO는 모두 동일조건)에서 사면체 구조라는 것을 유추할 수 있다.

점군: C_{3v}

위와 같은 방법으로 가약표현을 구하면 다음과 같다.

C_{2v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	h=6
Γ_{NO}	3	0	1	

C_{3v} 지표표를 이용하여 가약표현을 기약표현으로 약분하면 다음과 같다.

$$A_1 = \frac{1}{6} (3 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 1 \times 3 \times 1) = 1$$

$$A_2 = \frac{1}{6} (3 \times 1 \times 1 + 0 \times 2 \times 1 + 1 \times 3 \times (-1)) = 0$$

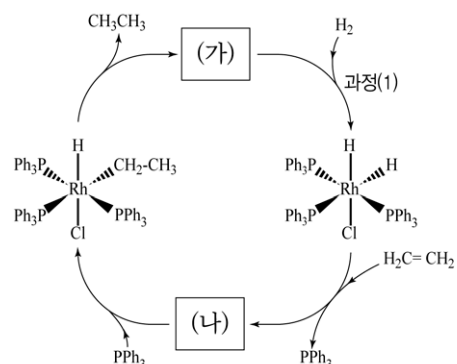
$$E = \frac{1}{6} (3 \times 1 \times 2 + 0 \times 2 \times (-1) + 1 \times 3 \times 0) = 1$$

$$\Gamma_{NO} = A_1 + E$$

$\therefore A_1$ 은 z, E는 (x,y)와 대칭특성과 같으므로 적외선 활성이다. 따라서 적외선활성 NO 신축 진동 모드 수는 3개이다. (E는 2개가 축퇴되었음)

※주의 : E는 축퇴되었음을 나타내고 한 쌍의 진동모드를 나타낸다. 그러나 진동 모드 수는 2개이다. 그리고 축퇴되었음으로 하나의 흡수 띠를 나타낸다. 위의 $A_1 + E$ 의 경우 진동모드수를 2개로 생각하기가 쉽다.

33. 그림은 에틸렌의 수소첨가 반응에 대한 Wilkinson 촉매의 순환 과정을 나타낸 것이다.



이에 대한 설명으로 옳은 것을 <보기>에서 모두 고른 것은? (단, Rh은 5주기 9족 원소이다.)

- <보 기>
- ㄱ. 촉매 (가)는 16전자 화학종이다.
 ㄴ. 과정(1)에서 Rh의 d 전자 수는 8에서 6으로 변한다.
 ㄷ. (나)의 구조에서 Rh과 에틸렌은 η^2 결합을 하고 있다.
- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄷ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

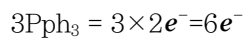
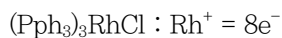
▶ 문항분석

에틸렌의 수소첨가 반응에 대한 Wilkinson 촉매의 순환과정을 도시하였다. Wilkinson 촉매가 $(Ph_3P)_3RhCl$ 로써 사각평면의 16전자이고, Rh(I)라는 것을 알고 있으면 매우 쉽게 접근할 수 있는 문제이다. 비록 이것에 대한 정보가 없다고 하더라도 유기금속의 기본적인 몇 가지 개념을 알고 있으면 해결할 수 있는 문제이다. 기본개념으로 18전자규칙, 산화성 첨가반응, 환원성 제거 반응, 삽입반응과 제거반응, 그리고 유기금속착물의 반응성과 구조 (예, 사각평면 착물은 16e를 가질 때 안정)등에 대한 내용을 이해하고 있다면 문제를 해결하는데 큰 어려움은 없다고 본다.

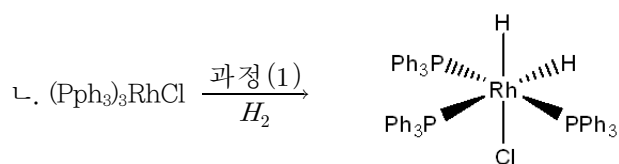
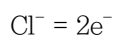
▶ 정답 및 배점: ⑤ (2점)

ㄱ. (가)에 해당하는 물질은 과정(1)의 역으로 생각하면 H_2 가 빠지고, $(Ph_3P)_3RhCl$ 이라는 것을 쉽게 알 수 있으며, 사각평면 착물이라는 것도 알 수 있다. (Rh을 4d궤도함수이용 - 큰 Δ 값을 가짐), 과정(1)의 역은 환원성 제거 반응이다.

$[(Rh(Pph_3)_3(Cl)(H)_2)]$ 에서 Rh은 3+이고, $(Pph_3)_3RhCl$ 에서 Rh은 1+라는 것을 알 수 있다.

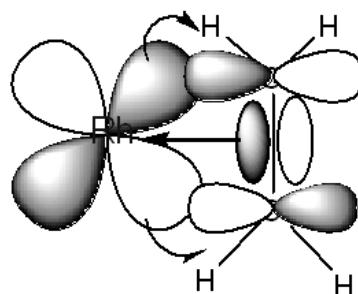


$\therefore (Pph_3)_3RhCl$ 은 16전자 화학종이다.



로 될 때, $Rh^+ \rightarrow Rh^{3+}$ 되는 것을 알았으므로 Rh의 전자 수는 8개에서 6개로 변했다.

ㄷ. Pph_3 대신에 치환된 $H_2C=CH_2$ 는 금속Rh과 π 결합을 한다.



따라서 Rh은 에틸렌의 두 탄소원자와 결합을 하게 되어 Rh과 에틸렌은 η^2 결합을 하고 있다.

여기서 알고 있어야 할 것은 η^x 기호이다. 리간드의 헵토(hapto)결합성을 나타내며 x는 금속중심에 동시에 결합된 리간드 원자의 수를 의미한다.

