

14. 전이 원소와 배위 화학

[연습문제 해설과 답]

1. 착이온의 기하학적 모양 : ①

$\text{CoCl}_2\text{Br}_2^{2-}$ 착이온이 가질 수 있는 가능성은 사면체형이거나 사각 평면형인데, 다른 이성질체를 가지지 않으면 사면체형이다.

2. 4주기 전이 원소 착물의 d 오비탈 에너지 준위 : ②

사면체형 착물의 d -오비탈 에너지 준위는 팔면체 착물의 $\frac{4}{9}$ 정도이고 리간드가 접근할 때 축 방향의 $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 오비탈과 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 로 두 가지 축퇴 오비탈을 형성한다.

3. 착물의 기하 이성질체 : ③

$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$ 착물은 cis, trans 두 가지 기하 이성질체를 가질 수 있다.

4. 전이 원소의 성질 : ④

크로뮴(Cr)은 산화수에 따라 염기성(+2), 양쪽성(+3), 산성(+6)을 띤다.

5. EDTA의 성질 : ②

EDTA와 금속의 착물 형성에서 pH가 낮으면 금속 이온과 수소 이온(H^+)이 EDTA를 놓고 경쟁하며 높은 pH에서는 수산화 이온(OH^-) 금속 이온을 두고 EDTA와 경쟁한다.

6. 킬레이트 리간드 : ⑤

킬레이트 리간드는 금속 이온과 결합할 때 적어도 5각형 이상의 안정한 결합을 이룰 수 있어야 하고, 금속과 결합하기 위한 비공유 전자쌍이 두 곳 이상 있어야 한다.

7. 배위 화합물 중심 원소의 산화수 : ①

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$ 에서 중심 금속 산화수는 리간드와 상쇄되고 남은 전하로 계산한다.

8. 배위 화합물 : ③

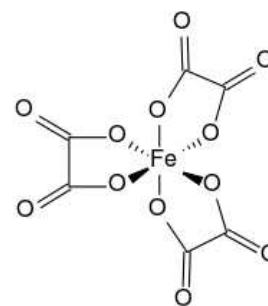
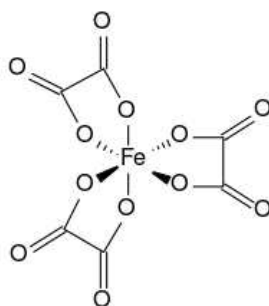
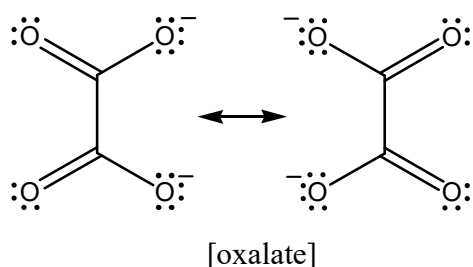
중심 금속이 중성인 경우($\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ...)도 있다.

9. 옥살산 이온과 철 이온 : ①

옥살산 이온($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)이 킬레이트 리간드로 철 이온(Fe^{3+}) 착물($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$)을 형성할 때, 옥살산 이온이 비공유 전자쌍을 제공해 철 이온과 배위 결합을 형성한다. 옥살산 이온과 철 이온의

착물은 광학 이성질체를 형성할 수 있다.

<가상의 거울면>



10. 착물의 이성질체 : ②

착물에서 cis-trans 이성질체는 평면 사각형이거나 팔면체형에서 리간드가 같은 방향이면 cis, 서로 반대 방향에 배열되면 trans가 되며 겹치지 않아야 한다. ㄱ과 ㄴ은 cis-trans 이성질체 관계가 성립하고, ㄷ은 거울상 이성질체, ㄹ은 결합 이성질체이다.

11. 착물의 이성질체 : ①

광학 이성질체는 사면체 착물에서 중심 금속에 결합한 네 가지 리간드가 모두 다를 때, 또는 팔면체 착물에서 거울상이 서로 겹치지 않을 때 생성된다. cis-trans 이성질체는 평면 사각형 착물뿐만 아니라 팔면체형에서도 생성될 수 있고, NH_3 에서 착물을 만들 수 있는 비공유 전자쌍은 질소에만 있다. 팔면체 착물에서 두 종류 리간드가 세 개씩 존재하면 fac(면), mer(자오선) 이성질체를 만들 수 있다.

12. 저스핀과 고스핀 : ②

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 착물에서 Fe^{3+} 에는 d 오비탈 전자가 5개 존재하고, 리간드(CN^-)는 강한 장 리간드이므로 d 오비탈 전자 배열은 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ 이고, $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ 에서 Mn^{3+} 의 d 오비탈 전자가 4개이고 Cl^- 는 약한 장 리간드이므로 $\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow \uparrow \uparrow$ 와 같이 배열된다. 자유 전자 이온의 홀전자는 Fe^{3+} 5개, Mn^{3+} 4개이다.

13. 반자기성과 상자기성 : ②

코발트 착물 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 에서 코발트는 +3 산화수이고, 리간드(CN^-)는 강한 장이고, d 오비탈 전자는 d^6 로 저스핀이다. 팔면체이므로 혼성 오비탈은 d^2sp^3 이고, 코발트의 $4d$ 오비탈을 사용해 혼성한다면 상자기성을 띠어야 한다.

14. 결정장 이론 : ⑤

착물 $[\text{CrF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 중심 이온의 산화수는 각각 +3, +2, +2이다. 착물에서 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 만 리간드가 강한 장이며 d^6 에서 홀전자 수는 0이고, $[\text{CrF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 리간드는 약한 장, d^3 , d^7 배열은 홀전자가 각각 3개씩이다. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 는 반자기성이다.

15. 시스와 트랜스 이성질체 : ③

cis-trans 이성질체를 가질 수 있는 착물은 기하 구조가 평면 사각형, 팔면체형이다. (d)의 경우 리간드 중 Br^- , Cl^- 의 배열이 같은 방향이면 cis, 마주 보면 trans를 이룬다.

16. 착화합물의 색깔 : ④

사람이 색깔을 보는 것은 반사색과 투과색(보색)이 있다. 리간드가 중심 금속에 접근할 때 중심 금속이 가진 d 오비탈의 에너지가 갈라진다. 팔면체장의 경우 중심 금속의 d 오비탈이 접근하는 리간드의 비공유 전자쌍에 의해 3개의 t_{2g} 와 2개의 e_g 로 갈라지고 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 전이가 일어나며 빛 에너지를 흡수하고 투과색을 관찰하게 된다. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 경우 중심에 있는 Zn^{2+} 이온이 d^{10} 구조를 가지고 있어 전이할 d 오비탈 전자가 없고, 센장 리간드가 결합하면 중심 금속의 d 오비탈이 더 많이 분리되므로 빛 에너지가 큰(파장이 더 짧은) 빛을 흡수해야 한다.

17. 리간드의 분광학적 영향 : ④

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 와 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 의 중심에 있는 Fe^{3+} 이온은 모두 d^5 구조를 가지고 있는데, 결합한 리간드가 CN^- 는 강한 장, F^- 는 약한 장이다. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 의 d 오비탈 전자 배열은 $t_{2g}(5)$ 로 저스핀이고, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 의 d 전자 배열은 $t_{2g}(3) e_g(2)$ 로 고스핀이다.

18. 4주기 전이 원소의 전자 배치 : ②

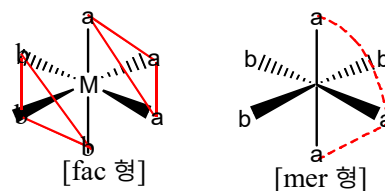
일반적으로 4주기 전이 원소는 $[\text{Ar}]3d^x 4s^2$ 를 가지지만, $_{24}\text{Cr} : [\text{Ar}]3d^4 4s^2$, $_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ 같은 예외가 있다.

19. Cr의 산화수 : ①

전이 원소는 d 오비탈 전자도 원자가 전자와 같이 작용할 수 있어 다양한 산화수를 가진다.

20. 배위 화합물의 구조 : ④

리간드가 3개씩 6개로 이루어진 착화합물의 경우, 오른쪽 그림과 같이 *fac*형과 *mer*형으로 이성질체가 생성될 수 있다.

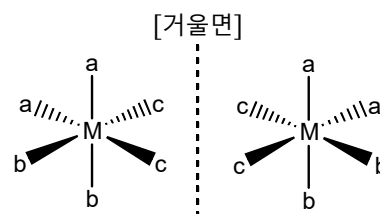


21. Ma_3b_3 착화합물의 이성질체 : ③

중심 금속에 서로 다른 두 종류 리간드가 Ma_3b_3 형으로 결합했을 때 나올 수 있는 이성질체는 *fac* 형과 *mer* 형(자오선 이성질체)으로 구분할 수 있다.

22. 팔면체 착물의 광학 이성질체 : ②

팔면체형 중 오른쪽 그림과 같은 착물을 거울면에 대칭시킨 다른 착물과 형성한 거울상 이성질체가 편광을 회전시키는 광학적 성질이 달라 서로 광학 이성질체 관계가 성립한다.



23. 착물의 혼성 오비탈 : ⑤

리간드가 2개인 착물은 sp 혼성 오비탈, 리간드 6개인 팔면체 착물의 혼성 오비탈은 d^2sp^3 이다.

24. d^1 착물의 배열 : ③

d^1 착물에서 바닥 상태 전자 배열은 $t_{2g}(1)$ 이고 빛을 받아 들뜬 상태로 전환하면 $e_g(1)$ 이 되어 빛을 흡수하므로 관찰색은 보색이다. 4주기 착물의 중심 원소는 4주기 전이 원소이고, 비공유 전자쌍을 가진 분자가 리간드로 작용한다.

25. d^7 착물의 배열 : ③

d^7 착물에서 리간드가 약한 장이므로 고스핀으로 배열되어 홀전자가 3개이다.

26. 사면체 착물의 d 오비탈 에너지 분리 : ②

사면체 착물의 결정장 분리 에너지는 팔면체장의 $\frac{4}{9}$ 정도인데, 리간드가 축 방향에서 벗어나 접근하기 때문에 축 방향 d 오비탈($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})이 낮은 축퇴 오비탈이 되고, 세 개의 d 오비탈(d_{xy} , d_{yz} , d_{xz})이 높은 에너지 준위를 차지한다.

27. 강한 장 리간드와 약한 장 리간드 : ①

할로젠화 이온(F^- , Cl^- , Br^- , I^-)은 약한 장 리간드로 작용한다.

28. 킬레이트 리간드 : ③

킬레이트 리간드는 두 자리 이상 배위 결합하는 리간드를 뜻한다. 각 리간드의 배위수는 en 2, phen 2, EDTA⁴⁻ 6, ox 2, acac 2이다.

29. 킬레이트 착물의 안정성 : ④

킬레이트 화합물 $PtCl_2(en)$ 에서 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 의 한 배위 결합이 떨어져도 다른 배위 결합이 있어 다시 결합하기 쉽지만, $PtCl_2(NH_3)_2$ 에서 NH_3 하나가 떨어지면 다시 결합하기 어렵다.

30. 결정장 안정화 에너지 : ①

팔면체 장에서 리간드에 의해 중심 원소의 d 오비탈이 t_{2g} 와 e_g 로 분리될 때 에너지는 자유 금속 이온($E=0$)에 비해 t_{2g} 로 $\frac{2}{5}$ 낮아지고($-\frac{2}{5}\Delta_o$), e_g 로 $\frac{3}{5}$ 증가($+\frac{3}{5}\Delta_o$)하여 $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ 의 d^6 고스핀으로 배열($t_{2g}(4)e_g(2)$)되는 것을 고려하면 $(-\frac{2}{5} \times 4 + \frac{3}{5} \times 2)\Delta_o = -\frac{2}{5}\Delta_o$ 이다.

15. 핵 화학

[연습 문제 해설과 답]

1. 방사성 붕괴와 종류 : ①

α 붕괴를 1회 하면 원자 번호 2 감소, 질량수가 4 감소하고, β 붕괴를 1회 하면 질량수는 변함 없지만 원자 번호가 1 증가하는 원소를 얻는다. ${}_{92}^{234}\text{U} \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb}$ 변화에서 질량수가 $234 - 206 = 28$ 이므로 7회의 α 붕괴가 있었고, α 붕괴 7회만 있었다면 원자 번호도 14 감소해야 하는데, 원자 번호 82인 원소를 얻으려면 β 붕괴가 4회 있어야 한다. α 붕괴의 본질은 ${}^4_2\text{He}$ 원자핵이고, β 붕괴는 원래 핵에서 전자(e^-)를 방출하여 원자 번호가 1 증가하는 알파 반응이 있다.

2. 핵 반응과 화학 반응 : ④

핵 반응은 핵 분열이나 핵 융합 반응인데, 이 반응이 일어나면 핵의 원자 번호가 달라져 다른 원소가 생성되고, 화학 반응이 일어나면 원소는 달라지지 않고 반응물과 생성물의 에너지만 차이가 있다. 핵 반응이 일어날 때 반응의 에너지는 질량 결손으로 인해 막대하다.

3. 핵 반응식 : ③

핵 반응식은 반응 전과 반응 후 생성물의 질량수 합과 원자 번호 합이 보존된다. α 입자는 본질적으로 ${}^4_2\text{He}$ 이고, β 입자는 전자로 ${}^0_{-1}e$ 이다. 전자를 ${}^0_{-1}e$ 로 표현하는 것은 원자 번호를 1 감소시키는 효과와 양성자(${}^1_1p = {}^1_1H$)와 중성자(1_0n)에 비해 질량을 무시할 수 있기 때문이다.

4. 붕괴 상수와 반감기 : ③

핵 반응의 반감기는 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 이고, 263일은 반감기 3회가 경과한 것이다. 반감기 3회를 경과하면 남은 시료는 12.5%이다.

5. 방사성 원소의 붕괴와 반감기 : ②

반감기는 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 이고, $k = \frac{\ln \frac{8000}{2500}}{10.0 \text{ day}} = \frac{4\ln 2 - \ln 5}{10.0} = 0.1163 \text{ day}^{-1}$ 이므로 이 핵 반응의 반감기는 $t_{1/2} = 5.96 \text{ day}$ 이다.

6. 방사성 붕괴 속도 : ①

반감기가 일정한 것은 반응 속도가 1차라는 것이고, 방사성 붕괴 속도는 $v = kN$ 임을 뜻한다. 붕괴 상수의 단위는 시간을 초(s)이면 s^{-1} 이고, $\ln N = -kt + \ln N_0$ 관계를 만족한다.

7. 방사성 원소의 반감기 : ①

방사성 원소의 반감기는 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 이므로 $t_{1/2} = 49.9 \text{ h}$ 이다.

8. 핵 반응식 예측 : ③

핵 반응식에서 반응 전후 원자 번호 합과 질량수 합이 보존된다. $^{209}_{83}\text{Bi}$ 와 $^{58}_{26}\text{Fe}$ 를 충돌시켜 생긴 $^{266}_{109}\text{Mt}$ 의 핵 반응식은 $^{209}_{83}\text{Bi} + ^{58}_{26}\text{Fe} \rightarrow ^{266}_{109}\text{Mt} + (^1_0\text{n})$ 이고, $^{266}_{109}\text{Mt}$ 의 핵 분열 반응이 처음 α 붕괴를 일으키면 원자 번호가 2 감소하고, 질량수가 4 감소하므로 $^{262}_{107}\text{Bh}$ 의 생성을 예상할 수 있다.

9. 방사선 단위 : ⑤

베크렐(Bq)은 방사능을 나타내는 국제 표준 단위로 1 초에 방사성 붕괴가 1 번 일어날 때 1베크렐이고 1 퀴리(Ci)는 3.7×10^{10} 베크렐이다. 시버트(Sv)는 방사선의 흡수량에 생물학적 효과를 반영한 SI 단위로 단위는 그레이(Gy)와 같다. 그레이는 단순히 방사선이 물질 1 kg 당 1 J이 흡수되면 1 그레이로 정하지만, 시버트는 방사선에 따라 생체에 미치는 영향이 약간씩 다른 것을 고려한 것이다. X선과 γ 선에 대해서는 시버트와 같다. 전에는 라드(Rad)를 사용하기도 했는데, 1 라드는 0.01 그레이이고, 토르(torr)는 압력 단위로 760 torr가 1 기압이다.

10. 핵 붕괴 과정 예측 : ③

우라늄($^{238}_{92}\text{U}$)이 토륨($^{230}_{90}\text{Th}$)으로 붕괴할 때 질량수 감소만큼 α 붕괴 횟수를 계산하고, 원자 번호 변화는 β 붕괴 횟수를 이용한다. 질량수가 8 감소하므로 α 붕괴는 2회, α 붕괴에 의해 원자 번호 78이 질량수 변화는 없으면서 토륨의 원자 번호 90이 되려면 β 붕괴가 2회여야 한다.

11. 암 진단과 PET 스캔 이용 : ④

핵에 양성자보다 중성자가 적어 알짜 효과가 $^1_1\text{p} \rightarrow ^1_0\text{n} + ^0_{-1}\text{e}$ 와 같은 과정을 거칠 수 있는 원소를 고르면 된다. 양전자($^0_{+1}\text{e}$)는 전자($^0_{-1}\text{e}$)와 반입자 관계이다. ^{18}F 의 경우 Warburg 효과를 나타내는 포도당에 많이 있는 $-\text{OH}$ 중 산소 대신 ^{18}F 로 바꿔 암 진단에 이용한다.

12. α 붕괴와 질량수 : ①

방사성 붕괴 중 α 붕괴만 질량수 감소를 유발한다.

13. 방사성 붕괴와 반응 시간(t) : ①

반감기가 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 이므로 붕괴 상수(k)는 $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ 이고, 반응 시간(t)은 $t = \frac{\ln N/N_0}{-k}$ 이다.

14. 이온화 방사선 : ⑤

이온화 방사선은 지나는 과정에 만나는 물질을 이온화시키므로 내부 피폭은 방사선 주변의 조직이 이온화 방사선으로 파괴됨을 뜻한다. α 선(헬륨 원자핵), β 선(전자), γ 선(매우 짧은 빛 에너지) 중 투과력이 가장 강한 것은 γ 선이고, 자연 상태에서도 적지만 피폭이 발생할 수 있고, 베크렐은 1 초 당 붕괴 횟수를 가리킨다.

15. 핵 반응의 특성 : ②

질량수가 같아도 원자 번호가 다르면 핵 반응 특성도 다르고, α 붕괴는 원자 번호가 2 감소, 질량수가 4 감소한다. 원자 번호가 크면 양성자 수가 많아 중성자 수도 많아야 한다.

16. 방사성 붕괴 : ④

양전자 방출은 알파 효과가 ${}_1^1\text{p} \rightarrow {}_0^1\text{n} + {}_1^0\text{e}$ 이므로 질량수 변화는 없고 원자 번호가 1 감소한다. 전자 포획은, 핵의 양성자 수(원자 번호)가 매우 크면 가까운 전자를 포획해 ${}_1^1\text{p} + {}_{-1}^0\text{e} \rightarrow {}_0^1\text{n}$ 과 같은 알파 효과를 일으키므로, 전자 포획 1회가 일어나면 질량수 변화는 없고 원자 번호가 1 감소한다.

17. 핵 반응식 : ⑤

핵 반응식에서 아랫 첨자(보통 원자 번호) 합이 보존되고 윗 첨자(보통 질량수) 합이 보존되며, α 붕괴는 ${}_2^4\text{He}$, 중성자(n)는 ${}_0^1\text{n}$ 이다. ${}_{11}^{22}\text{Na} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{10}^{22}\text{Ne} + {}_1^1\text{H}$ 반응에서 $11+0=10+1$, $22+1=22+1$ 이므로 핵 반응식이 바르다.

18. 방사성 붕괴 속도 : ③

방사성 붕괴가 1차 반응이므로 반감기($t_{1/2}$)는 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 이다.

19. 핵의 결합 에너지와 핵의 안정성 : ③

핵의 결합 에너지가 가장 큰 원소인 ${}_{26}^{56}\text{Fe}$ 를 중심으로 26보다 작으면 핵 융합 반응이 유리하고, 26보다 크면 핵 분열 반응이 유리하다. 핵의 결합 에너지가 크면 핵이 강하게 결합되어 있어 핵이 안정하고, 원자 번호가 크면 양성자 간 반발을 무마하기 위한 중성자 수가 많아진다. 핵자 수가 많을수록 핵 분열 반응을 일으키기 쉽다.

20. 핵 붕괴 과정 : ①

우라늄(${}_{92}^{238}\text{U}$)이 납(${}_{82}^{206}\text{Pb}$)으로 분열되는 과정에 α 붕괴와 β 붕괴만 일어난다면 α 붕괴 8회와 β 붕괴 6회이다. ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + 8{}_2^4\alpha + 6{}_{-1}^0\text{e}$ 로 나타낼 수 있으므로 $(\alpha, \beta) = (8, 6)$ 이다.