

2008학년도 고급무기화학1 중간고사 (2008년 4월 29일)
[2008 Advanced Inorganic Chemistry 1 Midterm Exam]

- Hours: 2:00PM-4:00 PM
- Answer the questions in the boxes given.
- Total Pages: 5 pages
- Total Points: 225

1. 수소꼴 원자에서 전자의 상태를 나타내는 wavefunction 중에 $4f_{z(x^2-y^2)}$ 오비탈의 angular function은 $Y=(\text{constant})z(x^2-y^2)$ 으로 표시된다.

1. The $4f_{z(x^2-y^2)}$ orbital of a hydrogen-like atom has the angular function $Y=(\text{constant})z(x^2-y^2)$.

(a) $4f_{z(x^2-y^2)}$ 오비탈에는 몇 개의 angular node가 있는가?

(a) How many angular nodes does the $4f_{z(x^2-y^2)}$ orbital have?

3

(b) (a)의 각 node들에 대한 방정식은? (n개의 node가 있다면, n개의 방정식을 써야함)

(b) What are the functions describing the nodes of (a)? (If there are n nodes, n equations should be provided.)

$$z(x^2-y^2) = 0$$

$$\therefore z=0, y=x, y=-x$$

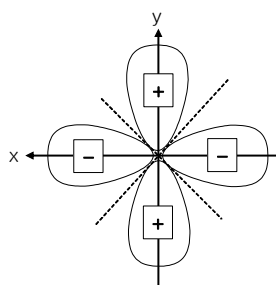
(c) $4f_{z(x^2-y^2)}$ 오비탈에는 몇 개의 radial (spherical) node가 있는가?

(c) How many radial (spherical) nodes does the $4f_{z(x^2-y^2)}$ orbital have?

0

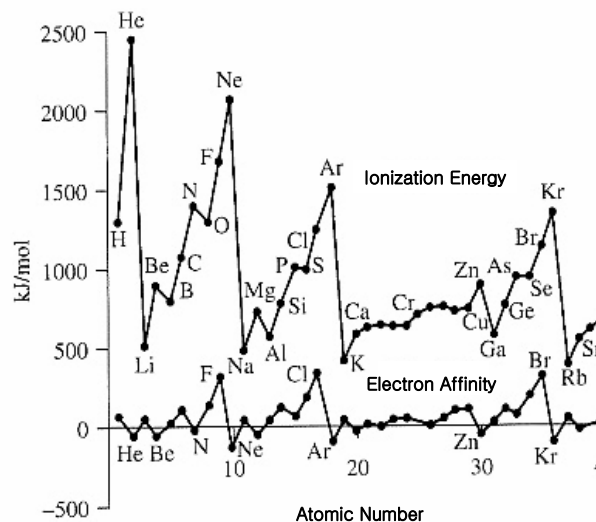
(d) 삼차원 공간에서 $z < 0$ 인 영역의 $4f_{z(x^2-y^2)}$ 오비탈 모양을 $z = -\infty$ 에서 보았을 때 xy 평면에 투영된 모습을 그려라. (좌표는 다음과 같이 정의하여 그릴 것. 위상을 정확히 표시할 것)

(d) Draw the projection of the $4f_{z(x^2-y^2)}$ orbital onto the xy-plane when the orbital viewed from $z = -\infty$. (Axes are defined as the following. Indicate also the phase of the orbital in the figure.)

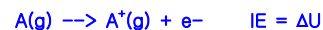


2. 다음은 원자번호에 따른 이온화에너지와 전자친화도의 변화를 나타낸 그림이다. 자세히 보면 원자번호가 증가할 때 전자친화도의 증감(増減) 패턴은 마치 원자번호+1에 해당하는 원자들의 이온화 에너지의 증감 패턴과 같다는 것을 알 수 있다. 그 이유를 써라.

2. The following figure depicts the changes of the ionization energies and the electron affinities according to the atomic numbers. Explain why the pattern of the electron affinity of the atom with the atomic number n follows that of the ionization energy of the atom with the atomic number n+1?



이온화에너지는 다음의 변화에 대한 내부에너지 변화이고



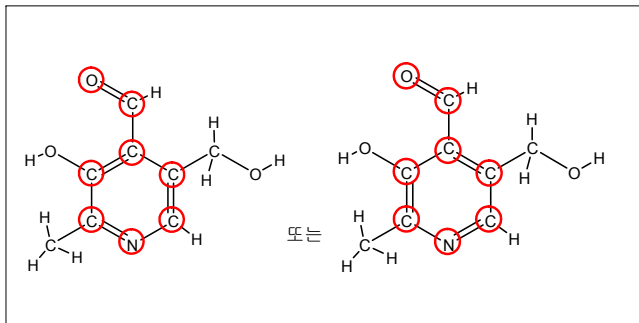
전자친화도는 다음의 변화에 대한 내부에너지 변화이다.



따라서 원자번호 n인 원자의 전자친화도는 전자가 하나 더 있는 원자 (원자번호 n+1)에서 전자를 하나 떼어내는데 필요한 에너지 (이 때 핵전하는 n) 라고 할 수 있으므로 증감 패턴은 마치 원자번호+1에 해당하는 원자들의 이온화에너지의 증감 패턴과 같다.

5. 다음은 비타민 B6의 구조이다. 그런데 그려진 구조는 잘못 그려진 것으로서 원자와 연결성은 모두 바르게 표시되어 있으나 화학결합은 정확하지 않은 것들도 있다. 바르게 그려라. 그리고 sp^2 혼성오비탈을 가지고 있는 원자들을 동그라미로 표시하여라.

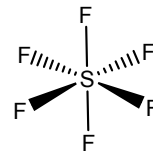
5. The figure below is the structure of vitamin B6. The figure correctly shows the atoms and the connectivities between the atoms, but some chemical bonds are incorrectly described. Draw the correct structures on the figure. And circle the atoms which have the sp^2 hybridized orbitals.



6. 다음 분자 또는 모형의 point group은?
6. What are the point groups of the followings?

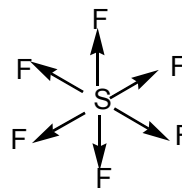
분자 또는 모형	point group
(without letters)	O_h
1,2-dichlorobenzene 	C_{2v}
1,2,4,5-tetrachlorocyclohexane 	C_{2h}
diborane 	D_{2h}
1,5-dichloronaphthalene 	C_{2h}
	C_i
naphthalene 	D_{2h}
	D_{2h}

4. SF_6 는 O_h point group에 속하는 분자로서 Lewis dot structure에 의하면 expanded shell을 가지고 있는 것으로서 다음과 같이 그릴 수 있다.



즉, Lewis dot structure에서는 SF_6 의 S는 최외각에 12개의 전자를 가진다고 설명한다. 그리고 S-F 단일결합이 6개 있다.

(a) Valence bond theory에서는 중심원자 S의 3s, 3p, 3d 오비탈들이 혼성하여 **6개**의 **sp^3d^2** hybrid orbital이 생기고 각 hybrid orbital에 1개씩의 전자가 들어간다. 이 오비탈들과 F의 sp^3 hybrid orbital중 하나의 전자가 들어가 있는 orbital과 중첩하여 σ -결합을 이룬다고 한다. 3s, 3p, 3d 오비탈 중에서 어느 오비탈이 혼성에 참여하는지 알아보자. S에서 형성되는 hybrid orbital을 S에서 F로 향하는 화살표로 표시하였을 때,



이들 화살표의 reducible representation은 다음과 같다.

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	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Γ 를 irreducible representation의 합으로 표시하면

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1u} \quad \text{가 된다.}$$

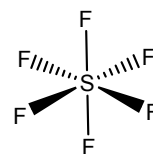
이 irreducible representation들의 symmetry에 맞는 S의 orbital들은 다음과 같이 정리할 수 있다.

Symmetry types of the irreducible representations	orbital(s)
A_{1g}	3s
E_g	$3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$
T_{1u}	$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$

* 줄의 수는 실제 필요한 수 보다 많다.

따라서, S에 형성되는 hybrid orbital은 3s, 3p orbital 중 **$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$** orbital, 그리고 3d orbital 중 **$3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$** 이 참여하여 만든다.

4. SF_6 belongs to the O_h point group. The following is its Lewis dot structure showing the expanded shell of 6 S-F single bonds with 12 valence electrons on S.

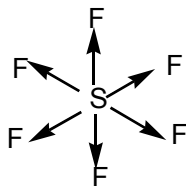


(a) Valence bond theory explains the 6 S-F bonds as following. The 3s, 3p, and 3d orbitals of the central S atom hybridize to form

6 (number) **sp^3d^2 (name of hybrid orbital)**

hybride orbitals. Each hybrid orbital has 1 electron. The outer F atoms have sp^3 hybrid orbitals. The hybrid orbitals of S overlap with the sp^3 hybrid orbitals (each with 1 electron) of outer F atoms to make σ -bonds. Following is the procedure to exactly determine the orbitals, which form the hybrid orbitals of S, among the 3s, 3p, and 3d orbitals.

Let the arrows of the following figure represent the hybrid orbitals.



The reducible representation of the 6 arrows is

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	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Γ can be reduced to the sum of the irreducible representations as

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

Fill the following table with symmetry types of the irreducible representations above and the corresponding atomic orbitals S.

Symmetry types of the irreducible representations	orbital(s)
A_{1g}	3s
E_g	$3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$
T_{1u}	$3p_x, 3p_y, 3p_z$

* Number of row are more than necessary in the above table.

Therefore, the hybrid orbitals of S are formed from 3s,

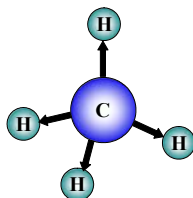
$3p_x, 3p_y, 3p_z$ orbitals of 3p orbitals, and

$3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$ orbitals of 3d orbitals.

5. (a) CH_4 는 몇 개의 기본진동모드를 가지고 있는가? 9 개

(b) 그리고 그 중에서 다음의 진동모드(totally symmetric C-H stretching)

는 IR-active 한가, Raman active 한가? Raman-active



(c) (b)답의 이유를 써라.

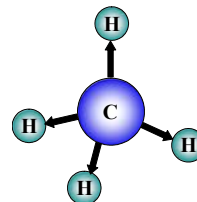
그림의 진동 동안에 분자의 쌍극자 모멘트(dipole moment)는 변하지 않으나 편극도(polarizability)는 변한다. 따라서, 그림의 진동모드는 IR 분광법으로는 측정되지 않고 Raman 분광법으로는 측정할 수 있다.

5. (a) How many fundamental vibration modes does CH_4 have?

9

(b) Among the fundamental vibration modes, is the totally symmetric C-H stretching mode of the next figure IR-active or Raman active?

Raman-active

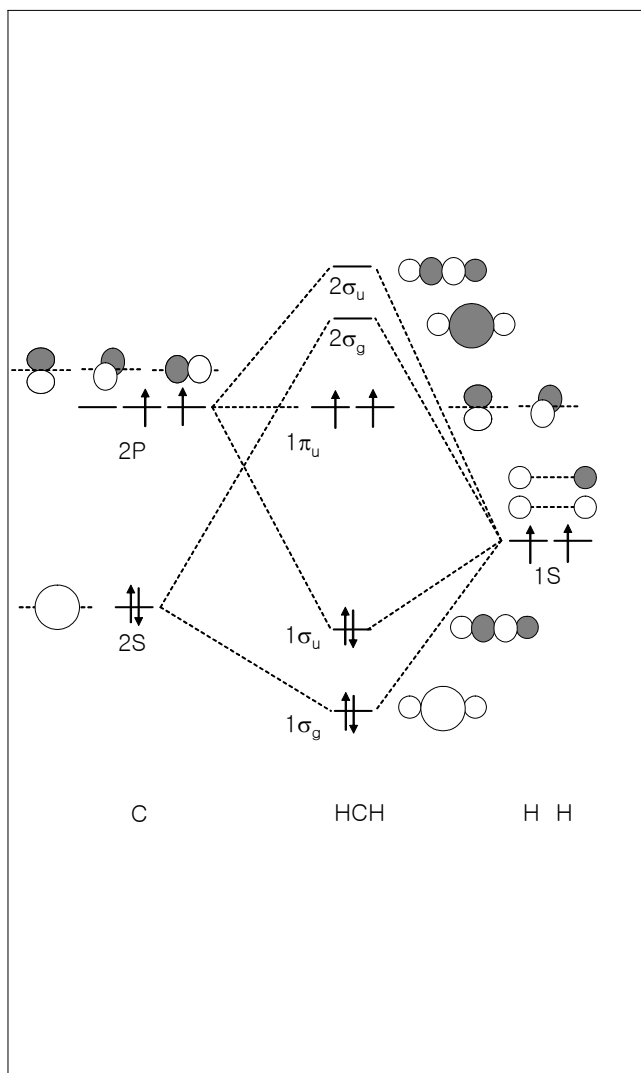
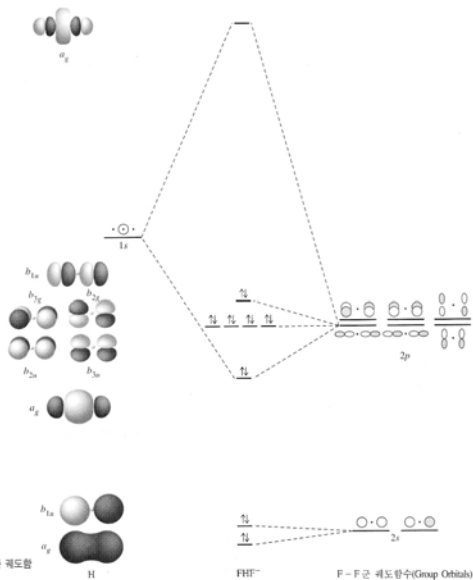


(c) Give the reason of the answer (b).

그림의 진동 동안에 분자의 쌍극자 모멘트(dipole moment)는 변하지 않으나 편극도(polarizability)는 변한다. 따라서, 그림의 진동모드는 IR 분광법으로는 측정되지 않고 Raman 분광법으로는 측정할 수 있다.

6. (a) CH_2 를 선형분자라고 가정하고 MO (molecular orbital) 에너지 준위를 그려라. 준위도를 그릴 때 group orbital 그리고 group orbital과 탄소의 어느 오비탈이 만나서 MO를 만드는지 상관관계도 표시하라. 대략적으로 MO의 모양을 그려라. MO의 이름도 적어 넣어라. 다음은 FHF^- 의 예이다. (c)의 Walsh 도표 참조.

(a) Consider methylene, CH_2 , as a linear molecule. Construct a molecular orbital (MO) energy diagram for this species. Include sketches of the group orbitals, and indicate how they interact with the appropriate orbitals of carbon. Name the molecular orbitals and sketch the molecular orbitals. Following is the example of FHF^- . See Walsh diagram of (c) for your answer.



(b) 선형 CH_2 는 상자기성(paramagnetic) 인가 반자기성(diamagnetic) 인가? 설명하여라.

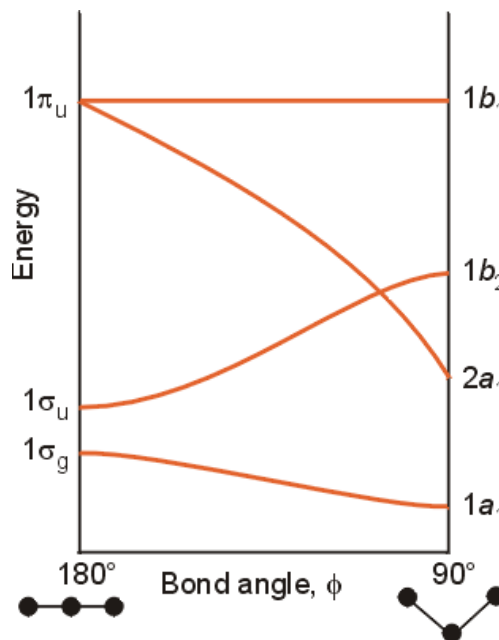
(b) Is linear CH_2 paramagnetic or diamagnetic? Give your reasoning.

paramagnetic

선형 CH_2 의 전자배치는 $1\sigma_g^2, 1\sigma_u^2, 1\pi_u^2$ 로 $1\pi_u$ 오비탈에 두 개의 unpaired electron이 있다. 따라서 paramagnetic 하다.

(c) 다음은 XH_2 분자의 Walsh 도표이다. Walsh 도표로부터 CH_2 가 선형 분자 일지 구부러진 분자일지 예측하여라.

(c) Walsh diagram for XH_2 molecules is given below. Predict the shape of CH_2 to be linear or bent. Give your reasoning.



구부러진 모양 (vent shape)

선형 CH_2 일 때의 전자배치는 $1\sigma_g^2, 1\sigma_u^2, 1\pi_u^2$ 이고 구부러진 CH_2 일 때의 전자배치는 $1a_1^2, 1b_2^2, 2a_1^2$ 이다. Walsh diagram에서 보면 구부러졌을 때의 에너지가 더 낮다. 따라서 구부러진 형태가 될 것이다.

Points

1: $25 = 5+5+5+10$

2: 10

3: 20

4: $35 = (4+3) \times 5$

5: 10

6: $24 = 3 \times 8$

7: $41 = 3+3+10+10+3+3+3+3+3$

8: $20 = 5+5+10$

9: $40 = 20+10+10$