

2002년도 무기화학1 중간고사 (295 만점)

1. 주기율표를 그려라. (원자 번호, 원소 기호 및 족 표시) 그리고 원자번호 5번, 15번, 25번의 기저상태 전자 배치를 써라. (55)

예고: 기말 고사에는 주기율표를 그리지 않고 대신에 원자 번호, 원소 기호, 원소 이름 (영어) 을 쓰는 것이 나올 것이니 준비하시기 바랍니다.

2. 다음 오비탈들의 radial node, angular node, 전체 node의 수를 적고 xy 평면에 투사 (projection) 한 그림을 그려라 (node를 정확히 표시하라.). 그리고 수소플 원자 (양전하를 띤 핵 한 개와 음전하를 띤 전자 한 개로 이루어진 원자) 에서 이 orbital들의 에너지 준위를 낮은 것부터 높은 것으로 순서대로 써라. (같은 것도 있을 수 있음) (41)

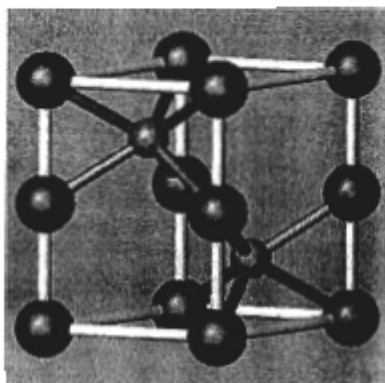
(1) 1s (2) 3s (3) 2p_x (4) 4p_x (5) 3d_{xy} (6) 5d_{xy}

3. 수소 원자에서는 2p 오비탈과 2s 오비탈의 에너지 준위가 같으나 산소 원자에서는 2p 오비탈의 에너지 준위가 더 높은 이유에 대하여 설명하여라. (20)

4. 다음의 이온화 에너지를 경향으로부터 기저 상태에 (1s¹) 있는 수소 원자를 3s¹의 여기상태로 만들기 위하여 필요한 빛의 파장을 구하여라. ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s, $c = 2.998 \times 10^8$ m/s) (40)

	I.E (MJmol ⁻¹)
H(g) ---> H ⁺ (g) + e ⁻	1.3120
He ⁺ (g) ---> He ²⁺ (g) + e ⁻	5.2504
Li ²⁺ (g) ---> Li ³⁺ (g) + e ⁻	11.8149

5. 다음의 왼쪽 그림은 어떤 이온결합 고체의 unit cell을 나타낸 것이다. 큰 구(球)는 양이온의 위치를 나타내고 작은 구(球)는 음이온의 위치를 나타낸다. (25)



오른쪽 그림은 음이온 만의 배열을 표시한 것이다.

- (1) 이 구조의 이름은?
- (2) 왼쪽 그림으로부터 양이온 대 음이온의 조성비를 구하여라.
- (3) 음이온의 배위수와 배위 구조는?
- (4) 양이온의 배위수와 배위 구조는?
- (5) 오른쪽 그림에서 tetrahedral hole의 개수는?

6. face-centered cubic, body centered cubic, primitive cubic 구조에서 격자첨들을 구가 차지한다고 하였을 때, 구가 차지하는 부피의 최대 비율을 얼마가 되는지 유도하여라. (30)

7. 다음의 변화의 엔탈피 값으로부터 KCl(s)의 격자 에너지를 구하여라. (Born-Haber cycle을 그려라.) (25)

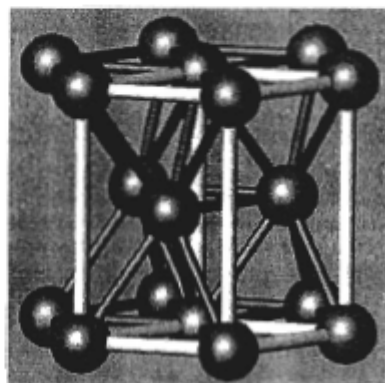
K(s)의 sublimation	: 89 kJ/mol
K(g)의 ionization	: 425 kJ/mol
Cl ₂ (g)의 dissociation	: 244 kJ/mol
Cl(g)의 electron gain	: -355 kJ/mol
KCl(s)의 formation	: -438 kJ/mol

8. Zn blend (ZnS)의 두 가능한 결정 구조 (Sphalerite와 Wurtzite) 에서 Zn-S의 거리가 같다면 두 구조 중 더 안정한 구조는? 그이유는? (20)

	Madelung constant
Sphalerite	1.638
Wurtzite	1.641

9. (1) AgX₂, CoX₃, MnX₄의 (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) 이온결합 물질이 존재한다고 하자. 이때 Ag, Co, Mn의 산화수는 각각 얼마인가? (39)

(2) 위의 물질중 단지 X = F⁻ 인 것만 존재한다. (즉, AgF₂, CoF₃, MnF₄) 그 이유를 격자에너지를 이용하여 설명하여라. 37

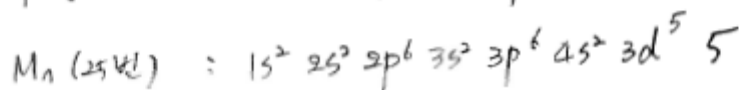
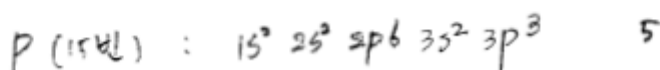
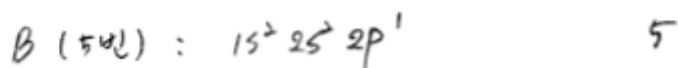


(55)

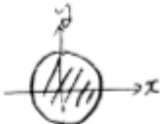
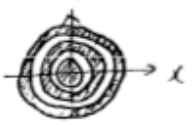
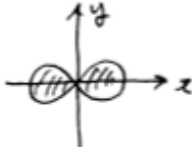
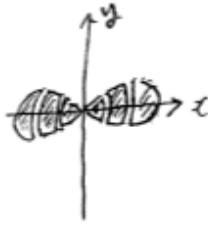
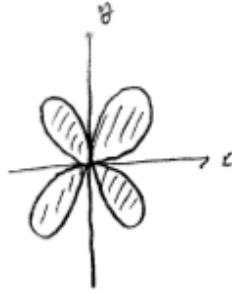
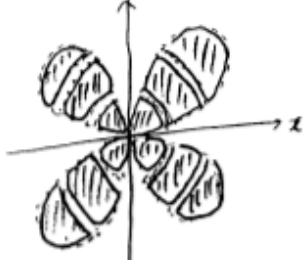
		Group																		
		1											13	14	15	16	17	18		
Period	1	1																	2	He
	2	2																	10	Ne
	3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	
	7	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89		
Lanthanides		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
Actinides		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				

40

3rd shell: 5



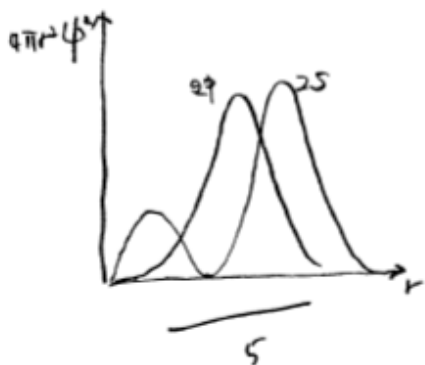
2.
[4]

		2 2 3	node	1	1	1	2
(1) 1s		# radial node = 0	angular node = 0	total node = 0			
(2) 3s			2	0	2		
(3) 2p _x			0	1	1		
(4) 4p _x			2	1	3		
(5) 3d _{xy}			0	2	2		
(6) 5d _{xy}			2	2	4		

* 5 1s < 2p_x < 3s = 3d_{xy} < 4p_x < 5d_{xy} 수순 전자기 의한 energy 순서

3. Radial distribution functions

20)



즉 2s orbital의 일부부분이 핵에 들어 가까이 접근할 수 있다. (penetration)

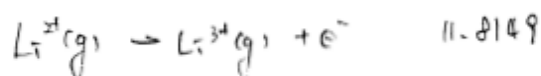
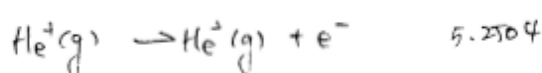
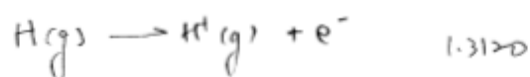
2s와 2p orbital의 radial distribution function은 전자의 그림과 같다. 따라서

2s와 2p orbital의 전자가 들어갈 경우 2s orbital은 2s orbital의 전자 때문에 핵에 더 가까이 접근할 수 있다. (shielding effect) 따라서 예상치 않게 에너지 순서

$$E = -\frac{Z_{eff}^2 R}{n^2} \text{ nm } Z_{eff}(2s) > Z_{eff}(2p) \text{ 이므로 } E(2s) < E(2p) \text{ 가 된다.}$$

4
(40)

Ionization Energy (MJ/mol)



$$\therefore \text{H-1 is orbital의 energy 준위} : 1.3120 \text{ MJ/mol} \Rightarrow -\frac{1.3120 \times 10^6 \text{ J}}{6.022 \times 10^{23}} \\ = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\text{He}^+ \quad " \quad : 5.2504 \times 10^6 \text{ J} / 6.022 \times 10^{23} = -8.719 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\text{Li}^{2+} \quad " \quad : 11.8149 \times 10^6 \text{ J} / 6.022 \times 10^{23} = -1.962 \times 10^{-17} \text{ J}$$

• 수소꼴 원자의 energy 준위

$$E = -\frac{Z^2 R}{n^2} \quad (n \text{ 주양자수, } Z: \text{원자번호})$$

$$\therefore R = -\frac{n^2 \dot{E}_{H_k}}{Z^2} = -\frac{1^2}{1^2} (-2.179 \times 10^{-18} \text{ J}) = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \\ = -\frac{1^2}{2^2} E_{\text{He}^+} = -\frac{1}{4} (-8.719 \times 10^{-18} \text{ J}) = 2.180 \times 10^{-18} \text{ J} \\ = -\frac{1^2}{3^2} E_{\text{Li}^{2+}} = -\frac{1}{9} (-1.962 \times 10^{-17} \text{ J}) = 2.180 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\therefore R (\text{평균}) = \underline{2.180 \times 10^{-18} \text{ J}}$$

$$\bullet \Delta E_{11} = E_{H_{35}} - E_{H_{15}} = -\frac{1}{9} R - (-R) = \frac{8}{9} R$$

$$= \frac{8}{9} \times 2.180 \times 10^{-18} \text{ J} = 1.938 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$\therefore \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.938 \times 10^{-18} \text{ J}}$$

$$= 1.025 \times 10^{-7} \text{ m}$$

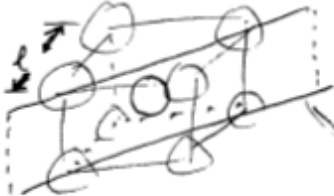
$$= \underline{\underline{1025 \text{ \AA}}}$$

5. (1) NiAs 구조
 (2) 1:1
 (3) 배위수: 6 배위구조: trigonal prism
 (4) 배위수: 6 배위구조: octahedron
 (5) 12개

6. face-centered cubic
 (30) 

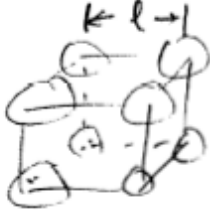
한변의 길이 = l (unit cell 안의)
 구의 반경 = r 구의 수 $V = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$
 $\sqrt{2}l = 4r \therefore l = \frac{4}{\sqrt{2}}r$
 $\therefore \text{packing ratio} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{l^3}$
 $= \frac{\frac{16}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 r^3}$
 $= \frac{\frac{16}{3}\pi}{\frac{64}{\sqrt{2}}} = 0.74$

한변의 모양

body-centered cubic


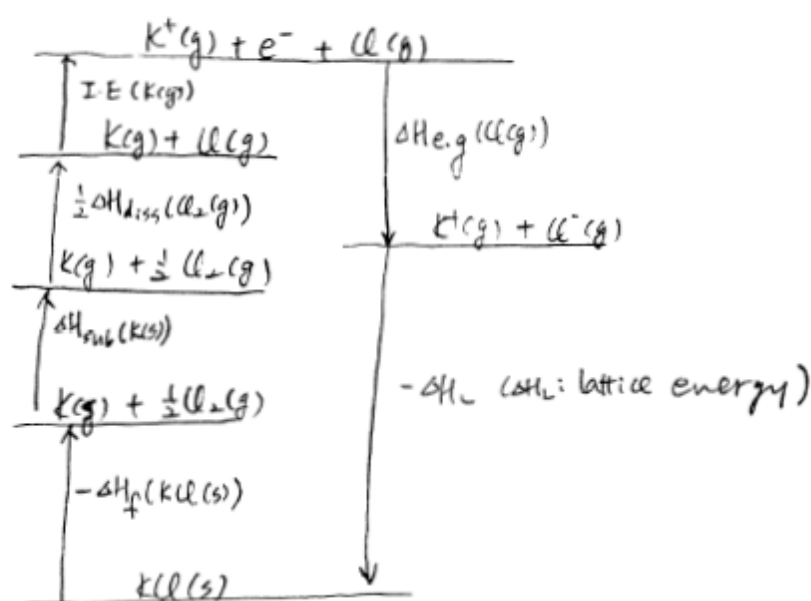
구의 반경 = r
 구의 수 $V = \frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$
 $\sqrt{3}l = 4r \therefore l = \frac{4}{\sqrt{3}}r$
 $\therefore \text{packing ratio} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3 r^3} = \frac{\frac{8}{3}\pi}{\frac{64}{3\sqrt{3}}} = 0.68$

단면

primitive cubic


구의 반경 = r 구의 수 $V = 1$
 $l = 2r \therefore \text{packing ratio} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{2^3 r^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi}{8} = 0.52$
 한면

7.
(25)



$$\therefore -\Delta H_f(KCl(s)) + \Delta H_{sub}(K(s)) + \frac{1}{2} \Delta H_{diss}(Cl_2(g)) + IE(K(g)) + \Delta H_{e.g}(Cl(g)) - \Delta H_L = 0$$

$$\therefore (438 + 89 + 122 + 425 - 355) \text{ kJ/mol} = \Delta H_L$$

$$\therefore \Delta H_L = 719 \text{ kJ/mol}$$

8.
(20)

Born - Mayer Eq.

$$V = \frac{N_A Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) A$$

ZnS on crystal

$$Z_A = 2 (Zn^{2+})$$

$$Z_B = -2 (S^{2-})$$

$$d = 0.356 \text{ nm}$$

$$d^* = 0.356 \text{ nm} \cdot (d^* < d)$$

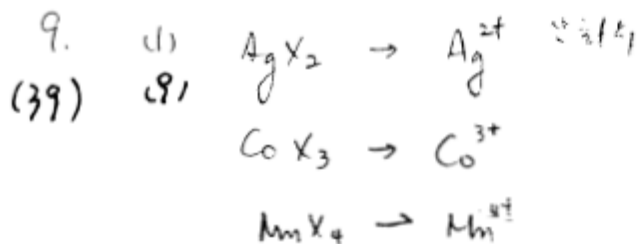
$A = \text{Madelung constant}$

$$V_{ZnS} \propto A$$

$$\rho_{\text{phalerite}} = 1.138 \quad \rho_{\text{wurtzite}} = 1.641$$

$$\therefore V_{\text{phalerite}} > V_{\text{wurtzite}} \quad (\because V_{ZnS} < 0)$$

$$\therefore \text{Wurtzite is more stable}$$



(2) 다음의 반응이 M



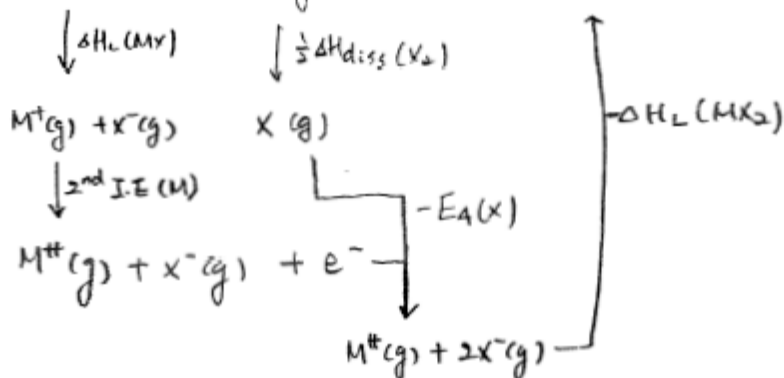
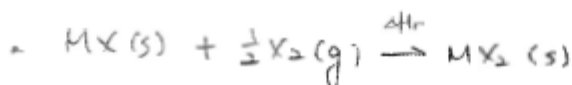
반응이 자발함 ($\rightarrow$) 으로 자발함으로 가려면 금속 (M) 이 산화 상태가 높은 것이 더 안정하다

• 다음 반응이 M

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$\Delta S_r < 0 \text{ 이므로}$$

ΔH_r 작을수록 반응이 ($\rightarrow$) 방향으로 진행



$$\therefore \Delta H_r = \Delta H_L(\text{MX}) - \Delta H_L(\text{MX}_2) + 2^{\text{nd}} \text{I.E.}(M) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{X}_2) - E_A(X)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{diss}}(\text{F}_2) &< \Delta H_{\text{diss}}(\text{X}_2) \\ E_A(\text{F}) &< E_A(\text{X}) \end{aligned} \quad \text{X} = \text{Cl, Br, I}$$

$\therefore \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{X}_2) - E_A(X)$ 는 ΔH_r 은 ΔH_r 에 기여도가 작다.

$\therefore \Delta H_L(\text{MX}_2)$ 가 $\Delta H_L(\text{MX})$ 보다 훨씬 클때 위의 반응 ① 이 ($\rightarrow$) 방향으로 간다.

ΔH_r 이 작으면

ΔH_L is electrostatic parameter

$$\phi = \frac{q^2}{d} \quad (q: \text{charge}, d: \text{distance between charges})$$

이 비례한다 위 반응 ①에서 ϕ 는 + value +로 증가.

$$\therefore \Delta H_L(MX) < \Delta H_L(MX_2)$$

그러나 d 가 작을수록 $\Delta \phi = \phi_{MX_2} - \phi_{MX}$ 가 커지므로

d 가 작을수록 $\Delta H_L(M)$ 와 $\Delta H_L(MX_2)$ 의 차가 커진다

ΔH_f 값이 작아진다. 즉, 금속(M)의 높은 산화수는

X^- 의 이온 반경이 작을수록 안정하다.