

- 시험시간 10:00AM-1:00 PM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 여러 가지 상수는 시험지의 끝 부분에 있음.
- 시험에서 주어지지 않은 상수가 있을 경우에는 조교에게 질문하기 바람.

1. 다음표의 빈칸을 채우시오.

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
19				
	V			
		Copper		
39				
	Ac			
		Bohrium		

2. 다음의 원자 또는 이온에 대하여 기저상태 전자배치 (ground-state electron configuration)를 써라.

(a) C, (b) F, (c) Ca, (d) Ga^{2+} , (e) Bi, (f) Pb^{2+}

3. (a) $3d_{x-y}$ 오비탈을 xy-평면에 투영 (projection)한 그림을 그려라. 그림위에 angular node를 표시하고 오비탈의 각 lobe (돌출부)의 위상 (+ 또는 -)을 정확히 표시하라. 이러한 위상들을 결정하는 수학적 관계식을 각 영역에 표시하라.

(b) $3d_{x^2-y^2}$ 오비탈을 xy-평면에 투영 (projection)한 그림을 그려라. 그림위에 angular node를 표시하고 오비탈의 각 lobe (돌출부)의 위상 (+ 또는 -)을 정확히 표시하라. 이러한 위상들을 결정하는 수학적 관계식을 각 영역에 표시하라.

4. (a) Bohr의 원자 모델로부터 수소원자의 $n=1$ 전자 궤도의 반경을 구하라. (즉, Bohr's radius = a_0 의 값을 구하여라.)

(b) 수소원자에서 전자의 궤도함수를 구하기 위하여 Schrodinger 방정식을 풀면 $1s$ 오비탈은 $\Psi = 2(1/a_0)^{3/2}e^{-r/a_0}$ 로 주어진다. Radial distribution function을 사용하여 수소의 핵으로부터 어느 거리에서 $1s$ 오비탈에 있는 전자를 발견할 확률이 가장 큰지 유도하여라. (most probable distance)

5. (a) Slater's rule를 사용하여 C 원자의 $2s$ 오비탈과 $2p$ 오비탈이 느끼는 유효핵전하 (effective nuclear charge)를 구하라.

(b) 수소원자의 에너지 준위식과 (a)의 결과를 사용하여 C 원자에서 $2s$ 오비탈과 $2p$ 오비탈 중 어느 오비탈의 에너지 준위가 높은지 설명하여라.

(c) C 원자의 기저상태 전자배치에서 $2p$ 오비탈에 있는 전자들의 (n, l, m_l, m_s) 값을 적어라.

6. 전기음성도를 정의하는 방법에는 Mulliken의 전기음성도, Pauling의 전기음성도, Allred-Rochow의 전기음성도 등이 있다. 이들의 차이점에 대하여 기술하여라.

7. RbCl은 온도에 따라 rock-salt 또는 cesium-chloride 구조를 갖는다.

(a) 각 구조에서 음이온과 양이온의 배위수는 얼마인가?

(b) 위의 두 구조 중에서 Rb의 반경은 어느 경우에 더 큰가?

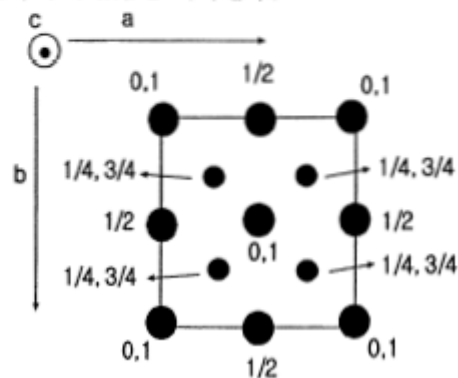
8. MoS_2 의 결정구조에서 S 원자들은 2차원 평면에서보면 조밀쌓음 (closed-packed) 구조를 하고 이러한 구조가 AAAA...의 순서형식으로 3차원적으로 쌓여서 전체적인 구조를 이룬다. 그리고 Mo 원자들은 위의 S로 이루어진 구조에서 배위수가 6 ($CN=6$)인 hole에 들어있다. Mo를 둘러싸고 있는 6개의 S 원자들은 어떠한 기하학적 모양을 이루는지 설명하여라.

9. LiBr은 NaCl의 구조를 갖고 밀도는 $3.464g/cm^3$ 이다. 즉, Br^- 만 본다면 FCC의 구조를 하고 Li^+ 는 octahedral hole을 차지한다. 만일 Br^- 의 FCC 구조에 생기는 octahedral hole에 Li^+ 가 정확히 끼어들어 간다고 할 때 각 이온의 이온 반경을 구하라. (Li의 원자량 = 6.94 g/mol, Br의 원자량 = 79.9 g/mol)

10. (a) 8의 구조에서 S 원자의 배위수와 S 원자를 둘러싸고 있는 Mo들이 이루는 기하학적 모양은 무엇인지 밝혀라?

(b) 어떤 가상의 금속이 2차원 평면에서보면 조밀쌓음 (closed-packed) 구조를 하고 이러한 구조가 AAAA...의 순서형식으로 3차원적으로 쌓여서 전체적인 구조를 이룬다고 하자. (즉, 8의 구조에서 Mo 원자가 파진 구조) 이때 발생하는 hole ($CN=6$)의 크기는? (즉, 금속 원자의 반경이 r 이라고 할 때 hole의 반경 (r_h)이 r 의 몇배인가를 묻는 문제)

11. 다음 그림은 어떤 이온화합물의 결정구조에서 단위세포를 c축 방향에서 내려다본 그림이다. ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) 그림에서 큰 원은 음이온을 나타내고 작은 원은 양이온을 나타낸다. 숫자는 c축에서의 좌표를 나타낸다. (즉, 0,1은 0과 1의 위치에 구가 있음을 나타내고 1/2은 1/2의 위치에 구가 있음을 나타낸다.)



(a) 음이온 만의 구조는?

- (b) 양이온의 배위수와 배위구조는? $\checkmark$
 (c) 음이온의 배위수와 배위구조는? $\checkmark$
 (d) 음이온과 양이온의 조성비는? $\checkmark$
 (e) 이러한 구조의 이름은? $\checkmark$

12. MgO(s) 는 rock-salt 구조를 가지는 이온화합물로서 양이온과 음이온간의 거리는 $4.21 \text{ \AA}$ 이다. Born-Haber cycle과 다음의 정보 그리고 여러가지 상수를 이용하여 O(g) 의 1차 그리고 2차 전자친화도 (electron affinity)의 합을 구하여라. 풀이 과정에서 Born-Haber cycle을 반드시 그려라.

MgO(s) 의 formation enthalpy = -602 kJ/mol
 Mg(s) 의 sublimation enthalpy = 148 kJ/mol
 $\text{O}_2(\text{g})$ 의 dissociation enthalpy = 497 kJ/mol
 Mg(s) 의 1st ionization energy 와 2nd ionization energy의 합 = 2187 kJ/mol
 Rock-salt 구조의 Madelung constant = 1.748
 Born-Mayer 방정식에서 $d^* = 0.345 \text{ \AA}$

13. (보너스) 본 무기화학1 강의에 있어서 학생이 생각하는 모든 긍정적, 부정적인 견해를 써라.

● 여러 가지 상수

Planck constant : $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$
 Speed of light : $c = 2.997 \times 10^8 \text{ m/s}$
 Electron charge : $e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
 Vacuum permittivity : $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$
 Mass of electron : $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
 Avogadro's number : $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$
 Gas constant : $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$
 Rydberg constant : $R_H = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

9.109

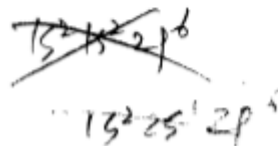
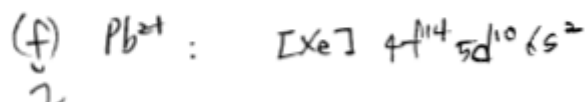
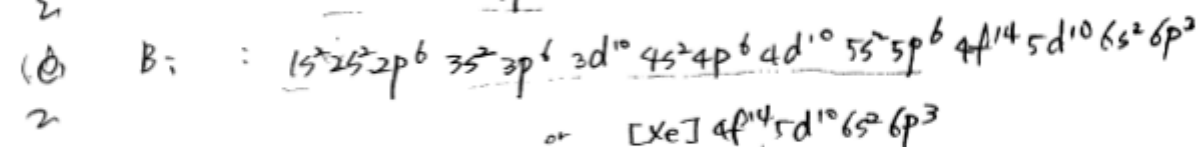
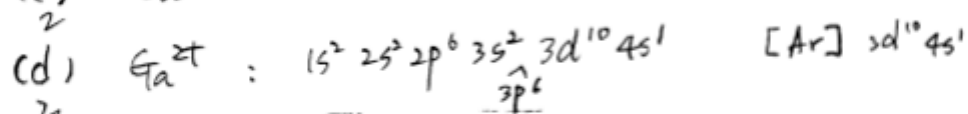
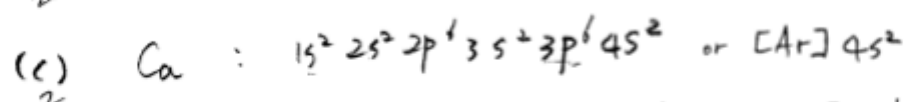
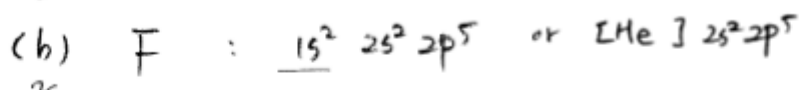
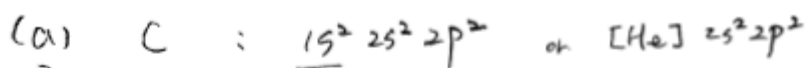
17

24

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
19	K	Potassium	1	4
23	V	Vanadium	5 (VB)	4
29	Cu	Copper	11 (IB)	4
39	Y	Yttrium	3 (IIIB)	5
89	Ac	Actinium	Actinide	7
107	Bh	Bohrium	7 (VII B)	7

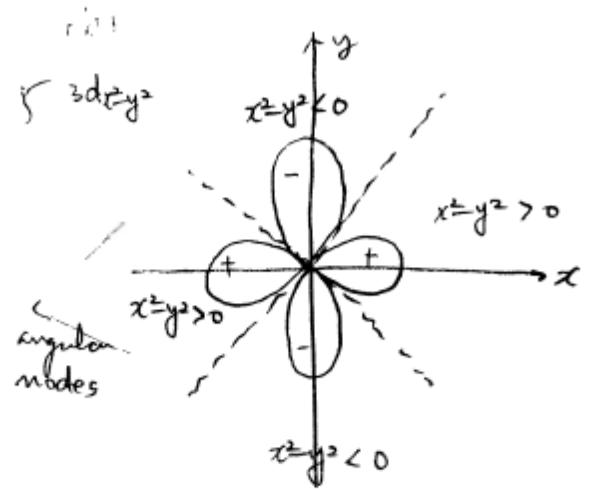
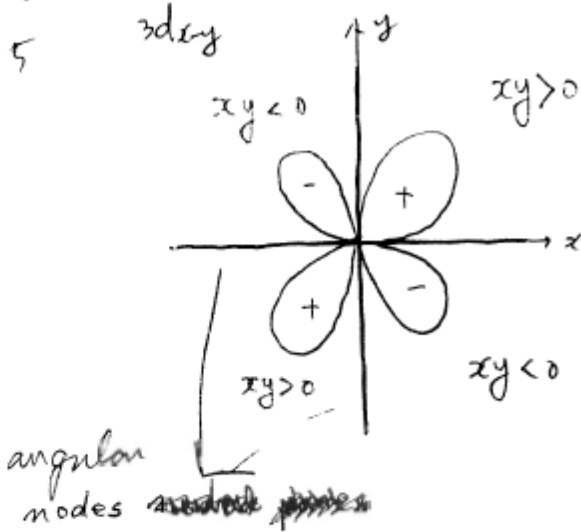
18

12



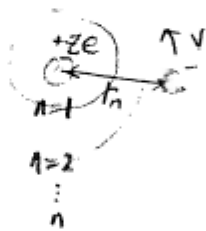
2

3 10 (a)



14 Bohr's model

30 (a) 15



Bohr's model of an atom

$$m_e = 1.602 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Bohr's model

$$a_0 = 3.01 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 3.01 \text{ \AA}$$

② → ①

$$\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}$$

$$\therefore r_n =$$

Bohr radius a_0

$$\frac{1}{2} m_e v^2$$

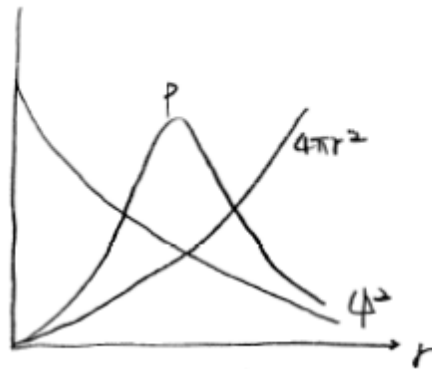
$$= \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2 \text{ C}^2 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J}\cdot\text{m}}{(1.602 \times 10^{-19})^2 \text{ C}^2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 3.1416}$$

$$= 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$

(3)

④ (b) radial distribution function, $P = 4\pi r^2 \psi^2$

15



$$(\psi = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0})$$

P의 최대치에서 $\frac{dP}{dr} = 0$

$$\therefore \frac{dP}{dr} = \frac{d}{dr} (4\pi r^2 \times 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-2r/a_0})$$

$$= \frac{d}{dr} \left(\frac{16\pi r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \right) = \frac{16\pi}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \cdot 2r + \frac{16\pi r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \cdot \left(-\frac{2}{a_0}\right)$$

$$= \frac{32\pi}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \left(r - \frac{r^2}{a_0} \right) = 0$$

$$\therefore r = 0 \text{ or } a_0$$

$$r = 0 \text{ or } a_0 \text{ or } 2a_0 \quad \underline{r = a_0}$$

⑤ (a) C: $1s^2 2s^2 2p^2$

$$\therefore \sigma_{2s} = 0.35 \times 3 + 0.85 \times 2 = 2.75$$

$$\therefore Z_{\text{eff}} = 6 - 2.75 = 3.25$$

$$\sigma_{2p} = 0.35 \times 3 + 0.85 \times 2 = 2.75$$

$$\therefore Z_{\text{eff}} = 3.25$$

⑤ (b) 수소꼴 원자의 에너지 준위

$$\therefore E_n = -\frac{hcZ^2R_H}{n^2}$$

$$Z_{\text{eff}}(2s) = Z_{\text{eff}}(2p) \text{ from Slater's rule}$$

따라서 수소꼴 원자의 에너지 준위와 Slater's rule로부터 얻은 유효핵전하를 사용하면 C의 2s와 2p 오비탈의 에너지 준위는 같다. 즉 이의 E_n 과 Slater's rule를 사용하여 2p 오비탈의 에너지 준위가 2s 오비탈보다 높다는 사실은 성립할 수 없다.

(c) $1s^2 2s^2 2p^2$

$$\begin{array}{ccc} 1s & 2s & 2p \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow - \end{array}$$

$$\therefore (2 \ 1 \ 1 \ \frac{1}{2}) \quad (2 \ 1 \ 0 \ \frac{1}{2})$$

또는

$$(2 \ 1 \ 1 \ -\frac{1}{2}) \quad (2 \ 1 \ 0 \ -\frac{1}{2})$$

교차진소산

$$\begin{array}{cc} \cdot (2 \ 1 \ 1 \ \frac{1}{2}) & \cdot (2 \ 1 \ 1 \ -\frac{1}{2}) \\ (2 \ 1 \ -1 \ \frac{1}{2}) & (2 \ 1 \ -1 \ -\frac{1}{2}) \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \cdot (2 \ 1 \ 0 \ \frac{1}{2}) & \cdot (2 \ 1 \ 0 \ -\frac{1}{2}) \\ (2 \ 1 \ -1 \ \frac{1}{2}) & (2 \ 1 \ -1 \ -\frac{1}{2}) \end{array}$$

등로 맞춰해 줌.

6

전기음성도 (Electronegativity) : Power of an atom to attract electrons to itself when it is part of a compound

(20)

Milliken의 전기음성도 : Milliken이온화 에너지 (I)와 전자첨착도 (Ea)가 클수록 전자를 잡아당기는 힘이 커지는 것을 감안하여 전기음성도 (χ_M)를 I와 Ea의 평균으로 정의

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_a)$$

Pauling의 전기음성도 : Pauling은 서로 다른 원자로 이루어진 분자에서 bond enthalpy (bond energy)는 거의 대부분의 homonuclear 분자의 bond enthalpy 보다 큼을 관찰. Pauling은 AB 분자의 bond enthalpy와 AA분자와 BB분자의 bond enthalpy의 평균과의 차이를 ionic resonance energy라고 하였다

$$(\text{ionic resonance energy}) = B(A-B) - \frac{1}{2}(B(A-A) + B(B-B))$$

ionic resonance energy는 전기음성도의 차이로 부터 발생한다고 하였다. 그러므로 전기음성도의 차이를 다음과 같이 정의 하였다

$$|\chi_p(A) - \chi_p(B)| = 0.102 (\Delta / \text{kJ mol}^{-1})^{1/2}$$

$$\Delta = B(A-B) - \frac{1}{2}\{B(A-A) + B(B-B)\}$$

Pauling의 전기음성도는 Milliken의 전기음성도와

$$\chi_p = 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37 \text{의 관계가 있다.}$$

Allred-Rochow 전기음성도 : Allred와 Rochow는 원자의 표면에서 전자가 느끼는 electric field의 세기를 이용하여 전기음성도가 측정된다고 생각하였다. 그러므로 Pauling의 전기음성도와 비교하여 전기음성도는 다음과 같이 주어졌다고 하였다

$$\chi_{AR} = 0.744 + \frac{0.359 Z_{eff}}{(r/A)^2} \quad \text{여기서 } Z_{eff} \text{는 effective nuclear charge, } r \text{는 covalent radius.}$$

⑥

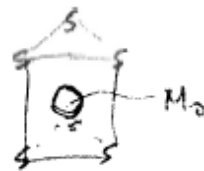
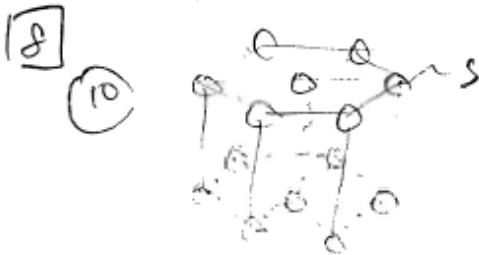
[1] (a) rock-salt structure

(10) 음이온의 배위수: 6 양이온의 배위수: 6

cesium chloride structure

음이온의 배위수: 8 양이온의 배위수: 8

(b) cesium chloride structure (-: 배위수가 크므로)



∴ trigonal prism
(삼각 프리즘, 삼각 이등)

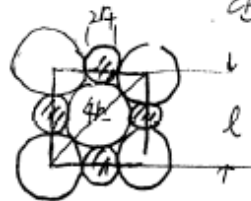
[9]

(15)



• Br^- 의 반경 $\equiv r_-$, Li^+ 의 반경 $\equiv r_+$

단위세포 한변의 길이 $\equiv l$



$$\therefore (l^2 + l^2)^{1/2} = (4r_-)^2$$

$$\therefore \sqrt{2}l = 4r_- \quad \therefore l = \frac{4}{\sqrt{2}}r_-$$

$$\therefore r_+ = \frac{l - 2r_-}{2} = \left(\frac{4}{\sqrt{2}} - 2\right)r_- = (\sqrt{2} - 1)r_-$$

• 단위세포 안에 있는 Br^- 의 개수 = 4, Br^- 하나의 질량 = $m_{Br} = \frac{79.9g}{6.022 \times 10^{23}}$

• " Li^+ " = 4, Li^+ " = $m_{Li} = \frac{6.94g}{6.022 \times 10^{23}}$

$$\therefore LiBr의 밀도 = d = \frac{4(m_{Br} + m_{Li})}{V} = \frac{4 \times (79.9 + 6.94) / 6.022 \times 10^{23} g}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}r_-\right)^3} = 3.464 g/cm^3$$

$$\therefore r_- = \left(\frac{4 \times (79.9 + 6.94) / 6.022 \times 10^{23} g}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 \times 3.464 g/cm^3} \right)^{1/3} = 1.95 \times 10^{-8} cm = 1.95 \text{ \AA} (r_{Br^-})$$

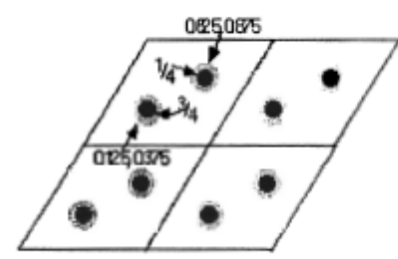
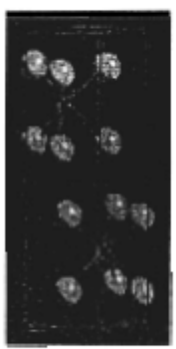
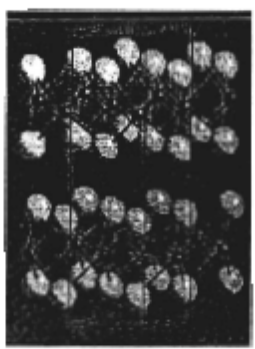
$$\therefore r_{Li^+} = (\sqrt{2} - 1)r_{Br^-} = 0.81 \text{ \AA}$$

110

1a) MoS_2 : layered structure

5

10 S-1 MoS_2 : 3 MoS_2 : base pyramid



Clinographic Views

Unit Cell

Plan View



(b) MoS_2 : 222 (trigonal prism)

15



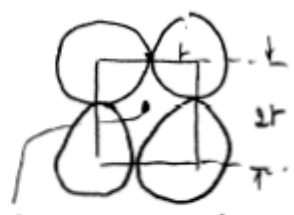
center of trigonal prism



$$r = \frac{2}{3} ((2r)^2 - l^2)^{1/2}$$

$$= \frac{2\sqrt{3}}{3} l$$

MoS_2 : 222



center of trigonal prism

$$l^2 = r^2 + \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} r\right)^2$$

$$l = \sqrt{\frac{5}{3}} r = r + r_n$$

$$r_n = \left(\sqrt{\frac{5}{3}} - 1\right) r$$

$$= 0.29 r$$

11

(a) cubic-closed packing (CCP) is face-centered cubic (FCC)

(b) 양이온 배위수 : 4 배위구조 : tetrahedral

(c) 음이온 배위수 : 8 배위구조 : cubic

(d) 음이온 : 양이온 = 1 : 2

(e) Ant-fluorite structure

12

Born-Mayer equation is Kapustinski eq을 사용한다면

20

$$\Delta H_{Latt} = \frac{N_A Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 d}$$

$$= \frac{6.022 \times 10^{23} / \text{mol}}{4\pi \times}$$

$$\Delta H_{Latt} = \frac{12.7 \times 10^3}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) R$$

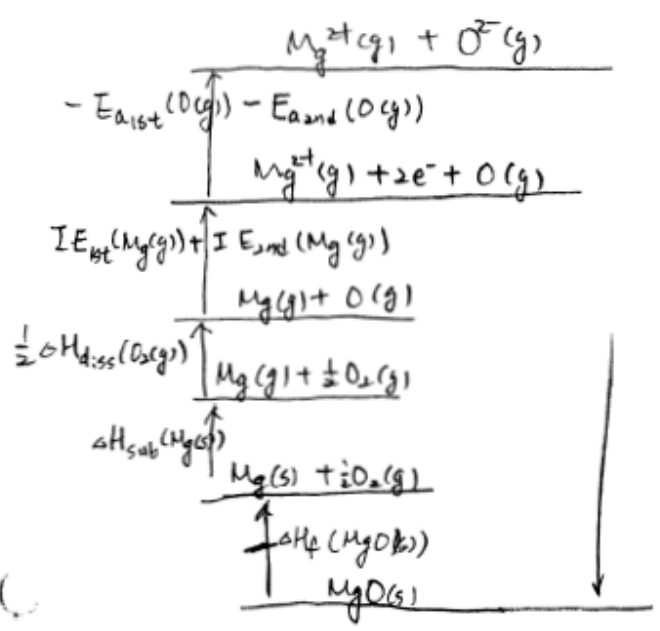
$$= \frac{2 \times 4}{4.21 \text{ \AA}} \left(1 - \frac{0.345 \text{ \AA}}{4.21 \text{ \AA}}\right) \times 1.214 \text{ MJ/mol} \cdot 748$$

$$= 2118 \text{ kJ/mol}$$

$$= 2111 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore E_a = -130 \text{ kJ/mol}$$

Born-Haber Cycle



$$= 477 \text{ kJ/mol} + 2187 \text{ kJ/mol}$$

$$- 2118 \text{ kJ/mol}$$

$$= 546 \text{ kJ/mol}$$