

2004년도 무기화학1 기말고사 (2004년 6월 15일)

296만년

- 시험시간 9:00-12:00
- 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. (48)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
31				
	Pd			
		Silver		
62				
	Ho			
		Einsteinium		

2. (a) 금속 전도체 (metallic conductor) 와 반도체 (semiconductor) 를 구별하는 band 그림을 그려라. (b) 금속 전도체와 반도체의 전도도 (conductivity)의 온도에 따른 변화를 그래프로 그리고 그 이유를 설명하여라. (c) 절연체 (insulator)와 반도체의 전도도가 온도에 따라 변화하는 모양을 보고 어떻게 구별할 수 있는지 설명하여라.

3. SF₆에 대하여 다음을 답하라.

- (a) 각 원소의 형식전하 (formal charge) 는?
(b) 각 원소의 산화수 (oxidation number) 는?
(c) Lewis 구조를 그려라. 이러한 종류의 분자에 대한 특별한 명칭은?
(d) VSEPR로 설명하는 구조는?
(e) Valence Bond Theory에 의한 결합과 구조에 대하여 설명하여라.
(f) Molecular Orbital Theory를 사용하여 MO의 에너지 준위도를 그리고 설명하여라.

4. Optical spectroscopy 실험에 의하면 Si의 band gap은 1.12 eV 로 알려져 있다. Si의 100°C 와 0°C 에서의 전도도의 비를 구하라.

5. 두 개의 sp 혼성오비탈은 다음과 같이 s 오비탈과 p 오비탈의 linear combination으로 만들어진다.

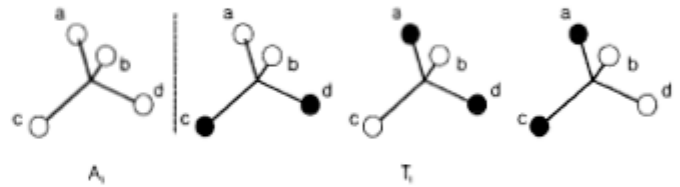
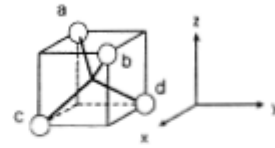
$$\phi_{sp^+} = 1/\sqrt{2} (\phi_s + \phi_{pz})$$

$$\phi_{sp^-} = 1/\sqrt{2} (\phi_s - \phi_{pz})$$

ϕ_{sp^+} 혼성오비탈과 ϕ_{sp^-} 혼성오비탈의 그림을 s 오비탈과 p_z 오비탈의 그림과 위상으로부터 유도하는 과정을 그림으로 그리고 두 오비탈이 서로 180° 임을 증명하여라.

6. CH₄의 MO는 C의 2s와 2p 오비탈 그리고 H의 1s 오비탈로부터 만들어진다. 다음의 Symmetry-Adapted Orbital들을 보고 물음에 답하라. (그림에서 구 (球) 들은 정사면체의 구조를 이루는데 가상의 정육면체 안에서의 위치가 표시되어 있다. x, y, z 축과 a, b, c, d의 기호는

이 문제 안에서는 절대적이다. 하얀 구는 + 위상을 검은 구는 - 위상을 의미한다. H의 1s 오비탈의 wavefunction은 H1s_a, H1s_b,...로 표시하고 C의 2S 오비탈은 C2s, C의 2p 오비탈은 C2p_x ... 로 표시하라.)

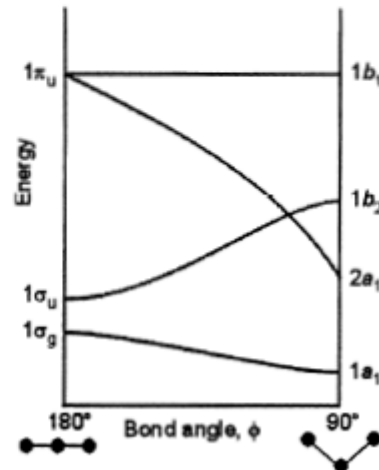


- (a) H의 1s 오비탈 4개로부터 만들어지는 Symmetry-Adapted Orbital 4개의 wavefunction을 써라. (이것들은 MO를 건설하는 과정에서 H의 1s 오비탈 4개로부터 만들어지는 새로운 atomic orbital 이라고 생각하면 된다. 만들어지는 오비탈의 명칭은 ϕ_{a1} 과 ϕ_{u1} 이다. ϕ_{u1} 에는 세 개의 오비탈이 있는데 각각을 $\phi_{u1}^1, \phi_{u1}^2, \phi_{u1}^3$ 라고 하여라)
(b) ϕ_{a1} 과 만나서 MO를 만들 수 있는 C의 오비탈은?
(c) $\phi_{u1}^1, \phi_{u1}^2, \phi_{u1}^3$ 와 만나서 MO를 만들 수 있는 C의 오비탈은? (각각의 $\phi_{u1}^1, \phi_{u1}^2, \phi_{u1}^3$ 에 대하여)
(d) 만들어지는 CH₄의 MO들의 에너지 준위도를 그려라. 그리고 각 MO와 C의 2s와 2p 그리고 H의 ϕ_{a1} 과 ϕ_{u1} 오비탈과의 상관 관계를 선으로 연결하여라. MO의 이름을 정확히 써라.
(e) 위 (d)의 각 MO에서 node의 수는?

7. (a) NO₂F의 가능한 Lewis 구조들을 (resonance structures) 그려라. 각 구조에서 원소들의 형식전하를 표시하라.

(b) (a)의 구조 중에서 가장 안정된 형태로 예상되는 것은?

8. 다음의 XH₂ (X=B, Be, C, N, O) 분자에 대한 Walsh diagram을 보고 답하라. 1σ_g, 1σ_u, 1a₁, 1b₂ 오비탈은 bonding orbital 이다.



(a) 1σ_g와 1σ_u 오비탈은 X의 어떤 오비탈과 H의 어떤 오

비탈로부터 만들어지는지 그림으로 표시하여라. 각 atomic orbital의 위상을 정확히 표시하라. / O

(b) $1a_1$ 와 $1b_2$ 오비탈은 X의 어떤 오비탈과 H의 어떤 오비탈로부터 만들어지는지 그림으로 표시하여라. 각 atomic orbital의 위상을 정확히 표시하라. / O

(c) $1\sigma_g$ 와 $1\sigma_u$ 오비탈에 대응하는 anti-bonding orbital은 X의 어떤 오비탈과 H의 어떤 오비탈로부터 만들어지는지 그림으로 표시하여라. 각 atomic orbital의 위상을 정확히 표시하라. 각각의 anti-bonding orbital의 이름도 위의 그림에 나와 있는 MO의 이름을 바탕으로 정확히 써라. / O

(d) BH_2 는 H-B-H의 각도가 131° 로 측정이 된다. BH_2 의 전자배치를 써라. 5

(e) BH_2 의 first excited state의 전자배치를 써라. 그 때의 구조는? / O

9. Pauling의 전기음성도에 대하여 기술하여라. (15)

● 여러 가지 상수

Planck constant : $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js

Speed of light : $c = 2.997 \times 10^8$ m/s

Electron charge : $e = -1.602 \times 10^{-19}$ C

Vacuum permittivity : $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ C²/Jm

Mass of electron : $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg

Avogadro's number : $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ /mol

Gas constant : $R = 8.314$ J/Kmol

Rydberg constant : $R_H = 1.097 \times 10^5$ cm⁻¹

Boltzman constant: $k = 8.614 \times 10^{-5}$ eV/K

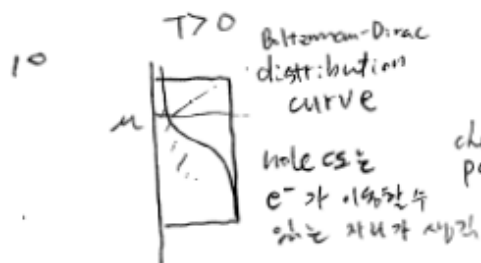
20%만점

1) (2x2=48)

원자번호	원소기호	이름	족	주기
31	Ga	Gallium	13 (IIIA)	4
46	Pd	Palladium	10 (VIII B)	5
47	Ag	Silver	11 (IB)	5
			Lanthanide	6
62	Sm	Samarium		
			Lanthanide	6
67	Ho	Holmium		
			Actinide	
99	Es	Einsteinium		7

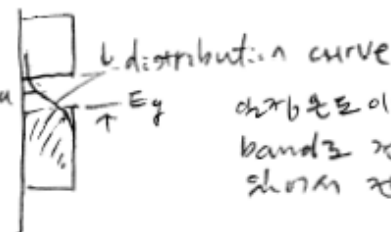
2) (a) metallic conductor

semiconductor



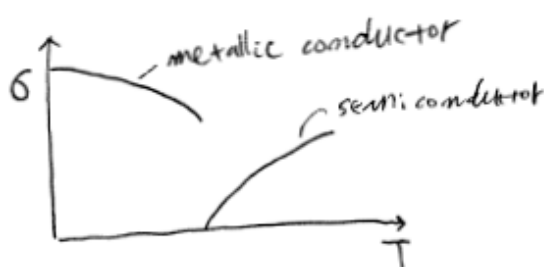
chemical potential

$T > 0$



(b)

10



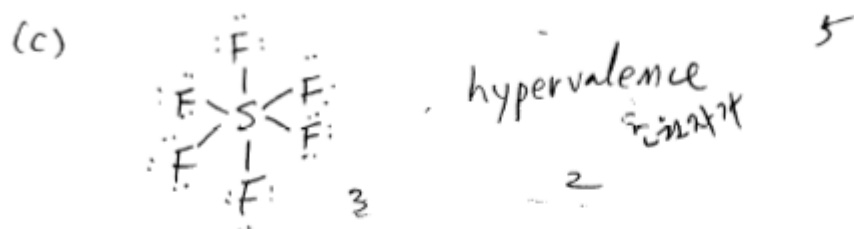
- metallic conductor는 온도가 올라갈수록 자유자의 진동이 커져서 저항이 커짐 → 전도도 감소
- semiconductor는 일정한 온도 이상이면 E_g 를 극복하고 conducting band로 전자가 이동할 수 있다. 온도가 올라가면 올라가는 전자의 수가 많아져서 hole 또는 carrier e^- 의 수가 많아지므로 전도도 증가

5 (c) 두온도 온도가 올라가면 전도도가 증가하나 어떤온도의 경우 전도도가 최소일 것이다.

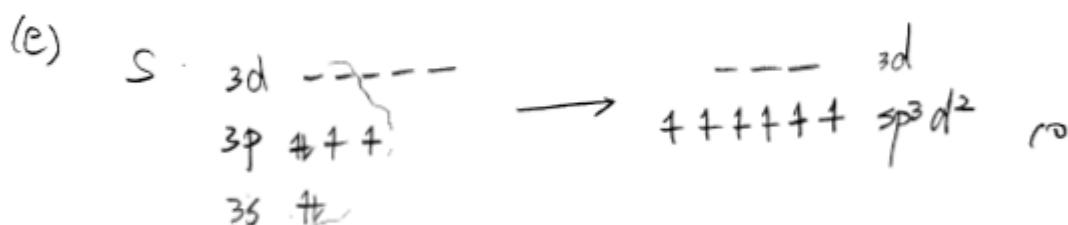
3 (45) SF_6

(a) formal charge S: 0 F: 0 5

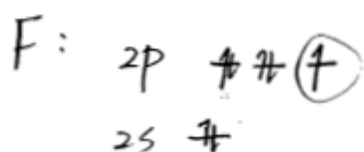
(b) oxidation number S: +6 F: -1 5



(d) S 주위의 여섯 쌍 전자쌍 6개를 사이의 반발력을 최소화하기 위하여 octahedral 구조를 가진다 5



S의 3s, 3p, 3d orbital이 혼성하여 6개의 sp^3d^2 혼성 오비탈을 만들고 각 sp^3d^2 orbital에 하나씩의 valence electron이 들어간다. 그리고 sp^3d^2 orbital 등은 S를 중심으로 6개 octahedral 구조를 가진다.



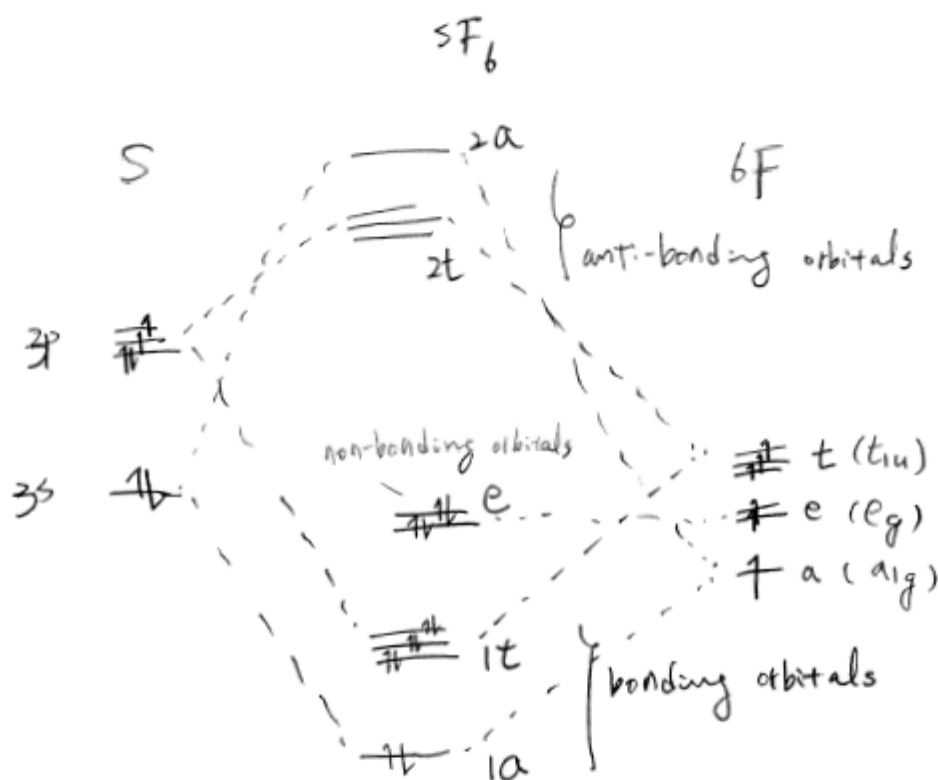
그러므로 이 sp^3d^2 orbital과 F의 p orbital (전자는 1개 가지고 있는 orbital)과의 중첩에 의하여 결합이 형성된다.

[3] (cont'd)

(4) MO를 만드는 orbital

15 S: $3s, 3p$ (4x1), F: $2p$ (6x1=6x1)
 $2p \rightarrow 4$
 $2s \rightarrow 4$

전자배치 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$



12개의 valence electron 중 8개는 bonding, 4개는 non-bonding orbital에 들어가면서 SF_6 를 형성한다.

($\therefore$ Valence-bond theory에서는 중심 원자의 각 atomic orbital은 하나만의 역할을 형성한다는 가정의 한계로 MO theory에서는 생각할 필요가 있다. 즉 SF_6 의 경우에는 3d orbital을 사용한 확장된 전자배치는 이용한 방법 없이 역할을 이해할 수 있다.)

(4)

4

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/2kT} = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (E_a \approx \frac{1}{2} E_g)$$

(15)

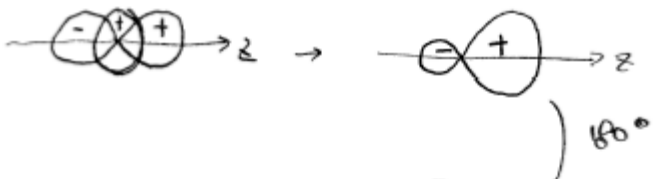
$$\therefore \sigma_{100^\circ\text{C}} / \sigma_{0^\circ\text{C}} = \frac{\sigma_0 e^{-E_a/2k \cdot 373\text{K}}}{\sigma_0 e^{-E_a/2k \cdot 273\text{K}}}$$

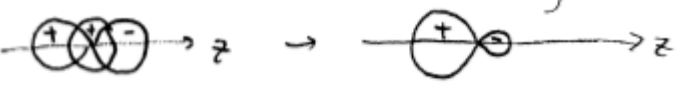
$$= e^{-E_a/2k \left(\frac{1}{373\text{K}} - \frac{1}{273\text{K}} \right)} = e$$

$$= e^{\frac{-1.12\text{eV}}{8.614 \times 10^{-5}\text{eV K}^{-1} \times 2} \left(\frac{1}{373\text{K}} - \frac{1}{273\text{K}} \right)}$$

$$= 592$$

5
(20)

$$\phi_{sp}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_s + \phi_{p_z})$$


$$\phi_{sp}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_s - \phi_{p_z})$$


6

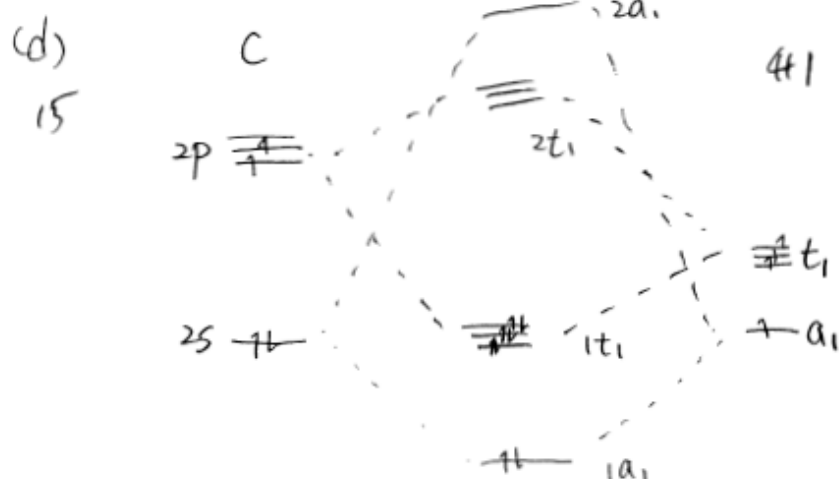
$$(a) \phi_{a_1} = H1s_a + H1s_b + H1s_c + H1s_d$$

(63)

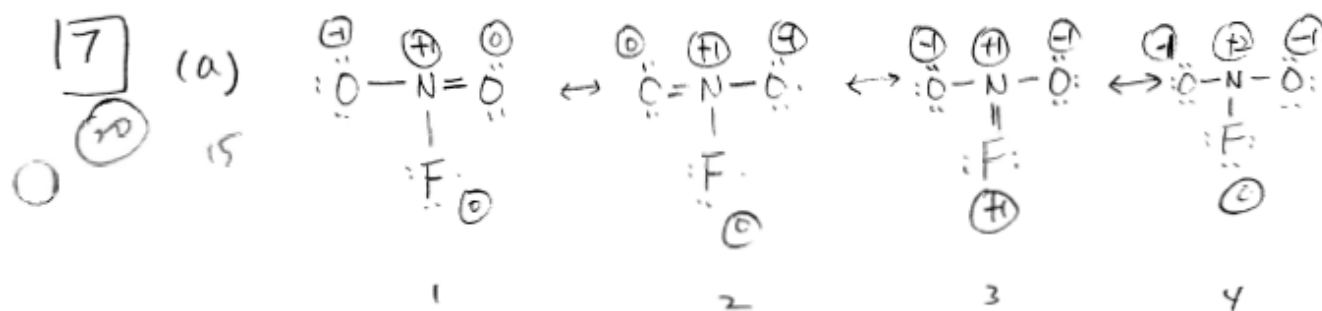
$$\phi_{t_1} \begin{cases} \phi_{t_1}^1 = H1s_a + H1s_b - H1s_c - H1s_d \\ \phi_{t_1}^2 = -H1s_a + H1s_b + H1s_c - H1s_d \\ \phi_{t_1}^3 = -H1s_a + H1s_b - H1s_c + H1s_d \end{cases}$$

$$(b) \quad C2S \quad \zeta$$

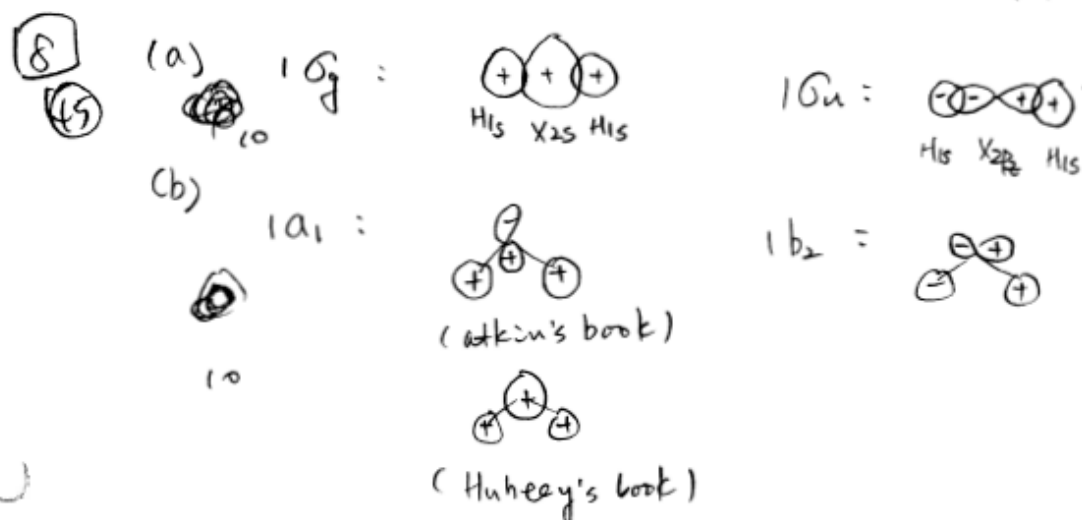
$$(c) \quad \phi_{t_1}^1 : C2P_z \quad \phi_{t_1}^2 : C2P_x \quad \phi_{t_1}^3 : C2P_y$$

$$\text{CH}_4$$


(c) $1a_1: 0$ $1t_1: 1$ $2t_1: 1$ $2a_1: 1$
 12 $\rightarrow$ 1st page 4 2nd 3rd 3



5. ch) 1 라 2 (4는 π 배전하의 숫자 크다 3은 F에 +전하)
전기인성도가 큰



(d) $|a|^2 |b|^2 \geq |a_1|^2$ 5

(e) $|\sigma_g^2| \sigma_u^2 |\pi_u|$, linear 10

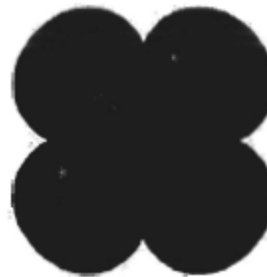
6 장 22

6

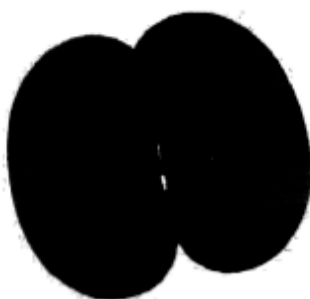
Two Kissing Beans (Gaussian Calculated Orbitals for CH₄)



$2\sigma^*$



$2\pi^*$



1π



1σ

19 Pauling's electronegativity

(15)

(7)

Pauling의 전기음성도. Pauling은 실험으로 얻어진 원자간의 bond enthalpy (bond energy) 는 거의 대부분 homonuclear 원자간의 bond enthalpy 보다 큼을 관찰. Pauling은 AB 분자의 bond enthalpy 와 AA분자와 BB 원자간의 bond enthalpy 의 평균과의 차이를 ionic resonance energy 라고 하였다

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

ionic resonance energy, '이온 공명 에너지' 차이로 부러 부를 수 있다고 하였다 그리고 전기음성도의 차이를 다음과 같이 정의 하였다

$$| \chi_p(A) - \chi_p(B) | = 0.182 (\Delta / \text{eV})^{1/2}$$

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

Pauling의 전기음성도는 Mulliken의 전기음성도와

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

Allred-Rochow 전기음성도: Allred와 Rochow는 원자의 양전하에 전자가 느끼는 electric field에 따라 원자의 전자가 받는 인력이 달라진다고 하였다. Pauling의 전기음성도도 이 원자의 전하에 따라 달라진다고 하였다. $\chi_{AR} = 0.764 + \frac{0.359 Z_{eff}}{(r/\text{\AA})^2}$ 여기서 Z_{eff} 는 effective nuclear charge r 는 covalent radius