

297점 만점

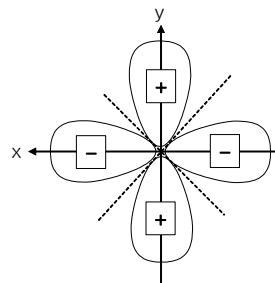
1. (2x24 = 48점)

원자번호	원소 기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
5	B	Boron	13(3A)	2
10	Ne	Neon	18(8A)	2
13	Al	Aluminum	13(3A)	3
54	Xe	Xenon	18(8A)	5
56	Ba	Barium	2(2A)	6
64	Gd	Gadolinium	Lanthanide	6

2. (3x8 = 24점)

- (a) **[Principal]** quantum number determines the major part of the energy of an atom.
- (b) Limitations on the values of the quantum numbers lead to the familiar **[aufbau]** principle, where the buildup of electrons in atoms results from continually increasing the quantum numbers.
- (c) The **[electron configuration]** of F is $1s^2 2s^2 2p^5$.
- (d) **[Formal charge]** is the apparent electronic charge of each atom in a molecule, based on the electron-dot structure.
- (e) Sulfur trioxide has three bonding positions (SN=3), with partial double bond character in each. The best positions for the oxygens in this molecule are at the corners of an **[equilateral]** triangles, with O-S-O bond angles 120° .
- (f) The concept of **[electronegativity]** was first introduced by Linus Pauling in the 1930s as a means of describing bond energies.
- (g) Experimentally, the polarity of molecules is measured indirectly by measuring the **[dielectric constant]**, which is the ratio of the capacitance of a cell filled with the substance to be measured to the capacitance of the same cell with a vacuum between the electrodes.
- (h) The species CO_3^{2-} , NO_3^- , and SO_3 are **[isoelectronic]** (have the same electronic structure). Their Lewis structures are identical, except for the identity of the central atom.

- (a) 3 개
- (b) $z(x^2 - y^2) = 0$
 $\therefore z = 0, y = x, y = -x$
- (c) 0 개
- (d)



4. (10+12+12+6+6+10+10=66점)

- (a) Radial distribution (probability) function = $4\pi r^2 R^2$
 따라서 2s, 2p 오비탈의 radial distribution function은

$$\begin{aligned}
 P_{2s} &= 4\pi r^2 R_{2s}^2 \\
 &= 4\pi r^2 \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^3 (2-\sigma)^2 e^{-\sigma} \quad (\sigma = \frac{Zr}{a_0} \text{ 이므로}) \\
 &= \left[\frac{Z\pi}{2a_0} \right] \sigma^2 (2-\sigma)^2 e^{-\sigma}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{2p} &= 4\pi r^2 R_{2p}^2 \\
 &= \frac{4}{3} \pi r^2 \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^3 \sigma^2 e^{-\sigma} \quad (\sigma = \frac{Zr}{a_0} \text{ 이므로}) \\
 &= \frac{Z\pi}{6a_0} \sigma^4 e^{-\sigma}
 \end{aligned}$$

$$(b) P_{2s} = \left[\frac{Z\pi}{2a_0} \right] \sigma^2 (2-\sigma)^2 e^{-\sigma}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_{2s}}{dr} &= \frac{dP_{2s}}{d\sigma} \frac{d\sigma}{dr} \\
 &= \left[\frac{Z^2\pi}{2a_0^2} \right] \{ 2\sigma(2-\sigma)^2 e^{-\sigma} - 2\sigma^2(2-\sigma) e^{-\sigma} - \sigma^2(2-\sigma)^2 e^{-\sigma} \} \\
 &= \left[\frac{Z^2\pi}{2a_0^2} \right] \sigma(2-\sigma) e^{-\sigma} \{ 2(2-\sigma) - 2\sigma - \sigma(2-\sigma) \} \\
 &= \left[\frac{Z^2\pi}{2a_0^2} \right] \sigma(2-\sigma) e^{-\sigma} (\sigma^2 - 6\sigma + 4)
 \end{aligned}$$

따라서, $\frac{dP_{2s}}{dr} = 0$ 을 만족시키는 σ 는

$$\sigma = 0, 3 - \sqrt{5}, 2, 3 + \sqrt{5}$$

즉, $\frac{dP_{2s}}{dr} = 0$ 을 만족시키는 r 은

$$r = 0, (3 - \sqrt{5}) \frac{a_0}{Z}, 2 \frac{a_0}{Z}, (3 + \sqrt{5}) \frac{a_0}{Z}$$

(c)

r	σ	$P_{2s} \{ = \frac{Z\pi}{2a_0} \sigma^2 (2-\sigma)^2 e^{-\sigma} \}$
0	0	0
$(3 - \sqrt{5}) \frac{a_0}{Z}$	$3 - \sqrt{5}$	$0.6524 \frac{Z}{a_0}$
$2 \frac{a_0}{Z}$	2	0
$(3 + \sqrt{5}) \frac{a_0}{Z}$	$3 + \sqrt{5}$	$2.400 \frac{Z}{a_0}$

(d) $P_{2p} = \frac{Z\pi}{6a_0} \sigma^4 e^{-\sigma}$

$$\begin{aligned} \frac{dP_{2p}}{dr} &= \frac{dP_{2p}}{d\sigma} \frac{d\sigma}{dr} \\ &= \left[\frac{Z^2\pi}{6a_0^2} \right] (4\sigma^3 e^{-\sigma} - \sigma^4 e^{-\sigma}) \\ &= \left[\frac{Z^2\pi}{6a_0^2} \right] e^{-\sigma} \sigma^3 (4 - \sigma) \end{aligned}$$

따라서, $\frac{dP_{2p}}{dr} = 0$ 을 만족시키는 σ 는

$$\sigma = 0, 4$$

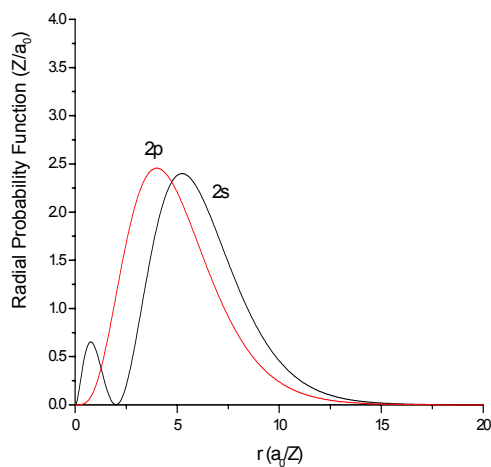
즉, $\frac{dP_{2p}}{dr} = 0$ 을 만족시키는 r 은

$$r = 0, 4 \frac{a_0}{Z}$$

(e)

r	σ	$P_{2p} (= \frac{Z\pi}{6a_0} \sigma^4 e^{-\sigma})$
0	0	0
$4 \frac{a_0}{Z}$	4	$2.455 \frac{Z}{a_0}$

(f)



(g) 위의 그림에서 보는 바와 같이 2s 오비탈은 $r = (3 - \sqrt{5}) \frac{a_0}{Z}$ 에 있는 radial probability function의 peak로 인해 2p 오비탈에 비해 핵에 더 가까이 접근할 수 있다. 따라서 2p 오비탈이 느끼는 유효 핵전하는 2s 오비탈의 전자에 때문에 발생하는 가리움 효과 (shielding effect) 때

문에 2s 오비탈이 느끼는 유효 핵전하 보다 작다. 오비탈의 에너지 준위는 대략

$$E = - \frac{Z_{eff}^2}{n^2} R_H \quad (R_H \text{는 Rydberg constant}) \text{로 주어지고}$$

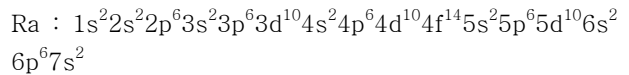
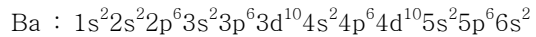
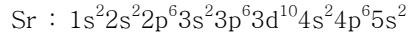
$$Z_{eff(2p)}^2 < Z_{eff(2s)}^2 \text{ 이므로}$$

$$E_{2p} > E_{2s} \text{ 이다.}$$

5. (2+9+10=21점)

(a) 2족 (또는 2A족)

(b)



(c)

Slater's rule을 고려하면

Sr 5s 전자에 대한 shielding parameter는

$$\sigma_{Sr} = 0.35 \times 1 + 0.85 \times 8 + 1 \times 28 = 35.15$$

Ba 6s 전자에 대한 shielding parameter는

$$\sigma_{Ba} = 0.35 \times 1 + 0.85 \times 8 + 1 \times 46 = 53.15$$

Ra 7s 전자에 대한 shielding parameter는

$$\sigma_{Ra} = 0.35 \times 1 + 0.85 \times 8 + 1 \times 78 = 85.15$$

따라서

Sr 6s 전자가 느끼는 effective nuclear charge는

$$Z_{eff}(\text{Sr}) = (Z_{Sr} - \sigma_{Sr})e = 38 - 35.15 = 2.85$$

Ba 6s 전자가 느끼는 effective nuclear charge는

$$Z_{eff}(\text{Ba}) = (Z_{Ba} - \sigma_{Ba})e = 56 - 53.15 = 2.85$$

Ra 7s 전자가 느끼는 effective nuclear charge는

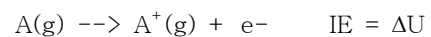
$$Z_{eff}(\text{Ra}) = Z_{Ra} - \sigma_{Ra} = 88 - 85.15 = 2.85$$

원자	원자번호	유효핵전하	원자반경 (empirical) (pm)	이온화에너지 (ev)
Sr	38	2.85	200	5.69
Ba	56	2.85	215	5.21
Ra	88	2.85	215	5.28

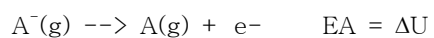
Slater's rule과 실험적으로 본 원자 반경을 고려하면 $IE(\text{Sr}) > IE(\text{Ba}) \sim IE(\text{Ra})$ 일 것으로 예상된다. 그러나 Ra에서 4f 오비탈에 있는 전자 14개의 가리움효과 (shielding effect)는 완전하지 못하다. 그래서 실제로는 Ra의 effective nuclear charge는 2.85보다 크게되고 따라서 $IE(\text{Ba}) < IE(\text{Ra})$ 가 된다.

6. (15점)

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+1 에 해당하는 원자들의 이온화에너지의 증감 패턴과 같다.

7. (2x15=30점)

분자 또는 이온	Lewis 구조, 형식전하	VSEPR에 근거한 분자구조	분자구조의 이름
IF_3^{2-}			T-shape
NSCl_2^-			Trigonal pyramid
OSCl_2			Trigonal pyramid
SCN^-	$\begin{array}{c} \text{:S=C=N:} \\ \text{:S}\equiv\text{C}\equiv\text{N:} \\ \text{:S}\equiv\text{C}-\ddot{\text{N}}: \end{array}$	그리지 말 것	linear (선형)
PCl_5			Trigonal bipyramid

8. (10점)

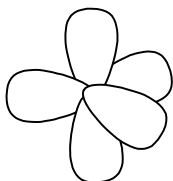
O의 전기음성도가 N의 전기음성도보다 커서 S-Cl의 결합에 있는 전자를 S 쪽으로 더 당기게 되고 이는 Cl-S-Cl 결합 전자쌍의 반발력을 증가시킨다. 따라서, SOCl_2 에서의 Cl-S-Cl 각도가 더 크다. (또한 S-Cl 결합길어도 더 짧다.)

9. (10점)

a. :S=C=N: b. $\text{:S}\equiv\text{C}\equiv\text{N:}$ c. $\text{:S}\equiv\text{C}-\ddot{\text{N}}:$ 세 개의 공명 구조 중 일단 c는 형식전하의 수가 크고 charge separation이 크기 때문에 불안하다. S, C, N에서 S의 전기음성도가 가장 작는데 S에 형식전하가 -1이 되는 b는 a보다 불안하다. 따라서 a가 가장 안정된 형태이다.

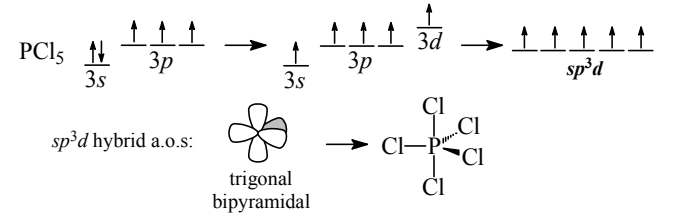
10. (10+ 10=20점)

(a) PCl_5 에서 중심원자인 P의 $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{z^2}$ 오비탈들이 혼성되어 5개의 sp^3d 혼성오비탈을 만든다. 이것들의 방향은 다음 그림과 같이 P를 중심으로 삼각쌍뿔 형태를 취한다.



P의 전자 배치는 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 인데 혼성오비탈을 형성하였을 때는 $1s^2 2s^2 2p^6 (sp^3d)^5$ 이 되고 각 sp^3d 오비탈에 하나씩의 전자가 들어가게 되고 각 sp^3d 오비탈과 Cl

($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$)에서 전자를 하나를 가지고 있는 오비탈과 중첩을 이루어서 화학결합을 이룬다. 따라서, PCl_5 는 삼각쌍뿔 구조를 한다.



(b) N과 P는 같은 15족 원소로서 NCl_5 가 만들어 진다면 역시 삼각쌍뿔 구조를 할 것이다. 그러나, N은 다섯 개의 Cl을 주위에 갖고 있기에는 너무 작다. 또한 PCl_5 처럼 sp^3d 혼성오비탈을 만들려면 N의 $3s$, $3p$, $3d$ 오비탈에서 만들어지고 N (전자배치: $1s^2 2s^2 2p^3$)에 있는 원자가전자 (valence electron) 인 $2s^2 2p^3$ 전자들이 만들어진 sp^3d 혼성오비탈로의 진출 (promotion) 이 일어나야 하는데 그러기에는 에너지 차이가 너무 크다. 따라서 NCl_5 는 존재하지 않는다.

11. (3x5=15점)

분자 또는 이온	octet rule을 만족하는 Lewis 구조	octet rule을 만족하지 않지만 더 안정된 형태의 Lewis 구조
SNF_3		
SO_2Cl_2		
XeO_3		
SO_4^{2-}		
SO_3^{2-}		

12. (2x6+ 4=16점)

(a) a. sp^3 b. sp^3 c. sp^2 d. sp^2 e. sp^2 f. sp
 (b) 12 σ bonds and 4 π bonds