

2006년도 무기화학1 기말고사 (2006년 6월 6일)

- 시험시간 10:00PM-12:00 PM
- 참고자료는 맨 뒤에 있음.
- 시험지: 5쪽

1. 다음표의 빈칸을 채우시오.

원자번호	원소 기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
11				
	Ni			
		Selenium		
57				
	Nd			
		Platinum		

2. 다음의 빈칸을 채워라.

(a) Each molecule has a set of symmetry operations that describes the molecule's overall symmetry. This set of symmetry operations is called the

. (두 단어)

(b) representations: The sum of the products of any two representations multiplied by the number of operations in each class equals 0. (한 단어)

(c) In a molecule belonging to D_{2h} point group, the vibrational mode of A_g symmetry is not

active. (한 단어)

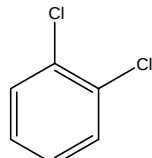
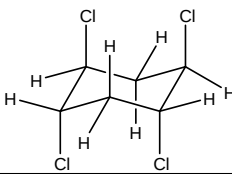
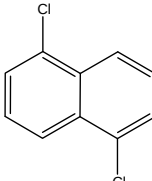
(d) As in the case of atomic orbitals, Schrödinger equations can be written for electrons in molecules. Approximate solutions to these molecular Schrödinger equations can be constructed from

of atomic orbitals (LCAO). (두 단어)

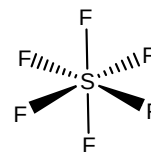
(e) When we choose a molecular axes, the general rule is that the highest order axis of the molecule is chosen as the z axis of the molecule. (한 단어)

(f) The rule, which states that orbitals of the same symmetry interact so that their energies never cross. (한 단어)

3. 다음 분자 또는 모형의 point group은?

분자 또는 모형	point group
	
1,2-dichlorobenzene 	
1,2,4,5-tetrachlorocyclohexane 	
1,5-dichloronaphthalene 	

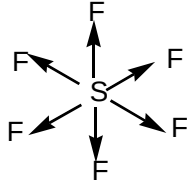
4. SF_6 는 O_h point group에 속하는 분자로서 Lewis dot structure에 의하면 expanded shell을 가지고 있는 것으로서 다음과 같이 그릴 수 있다.



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 개의 hybrid orbital이 생기고 각 hybrid orbital에 1개씩의 전자가 들어간다. 이 오비탈들과 F의 sp^3 orbital중 하나의 전자가 들어가 있는 orbital과 중첩하여

σ , π (맞는 것에 O 표) 화학결합을 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									

Γ 를 irreducible representation의 합으로 표시하면

$\Gamma =$ 가 된다.

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

Symmetry types of the irreducible representations	orbital(s)

* 줄의 수는 실제 필요한 수 보다 많다.

따라서, S에 형성되는 hybriide orbital은 3s, 3p orbital 중 orbital, 그리고 3d orbital 중 이 참여하여 만든다.

(b) Lewis 구조와 Valence bond theory에서는 S의 비어 있는 3d orbital을 이용하여 6개의 SF 단일결합을 설명하였다. 그러나 실제로 3d orbital은 에너지 상태가 높기 때문에 쉽게 F와의 결합에 참여할 것으로 예상되지 않는다. Molecular orbital theory에는 S의 3s와 3p orbital 만을 사용하여 SF₆의 화학결합을 설명한다. 이를 알아보자. MO theory에서는 위에 언급한바와 같이 S의 3s와 3p orbital 그리고 F의 2p orbital중 하나의 전자가 들어가 있는 orbital (총 6개의 2p_F orbital) 이렇게 모두 10개의 atomic orbital이 참여하여 SF₆의 MO를 건설한다. F의 2p 오비탈을 F에서 S로 향하는 화살표 6개로 표시하면 (σ 화학결합을 이룸) 이들의 reducible representation은 이미 구한 위의 표와 같이 될 것이고 이는 또한 위와 같이 irreducible representation의 합으로 구할 수 있다. 또한 S의 3s, 3p orbital의 symmetry type은 다음표와 같다.

orbital(s)	Symmetry types of S orbitals
3s	
3p _x , 3p _y , 3p _z	

(c) (b)의 내용을 바탕으로 SF₆의 MO들의 에너지 준위도를 그려라. (전자배치도 화살표를 사용하여 그려 넣어라. MO 이름(소문자)을 정확히 표시)

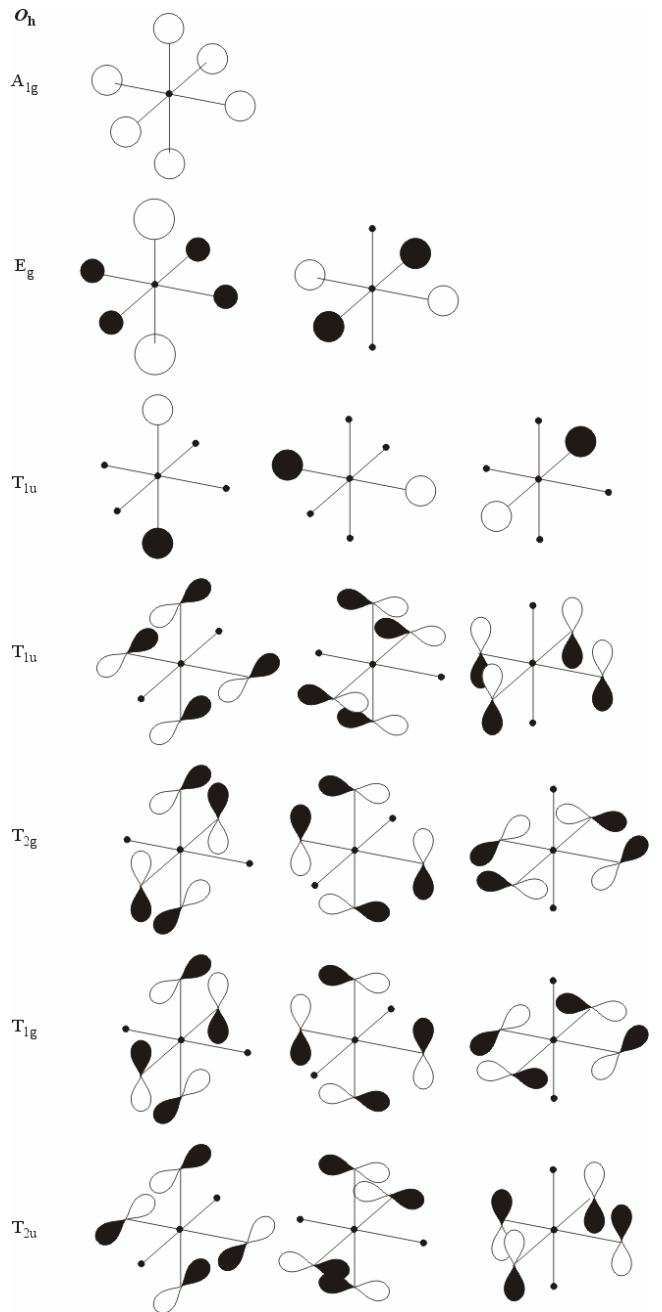
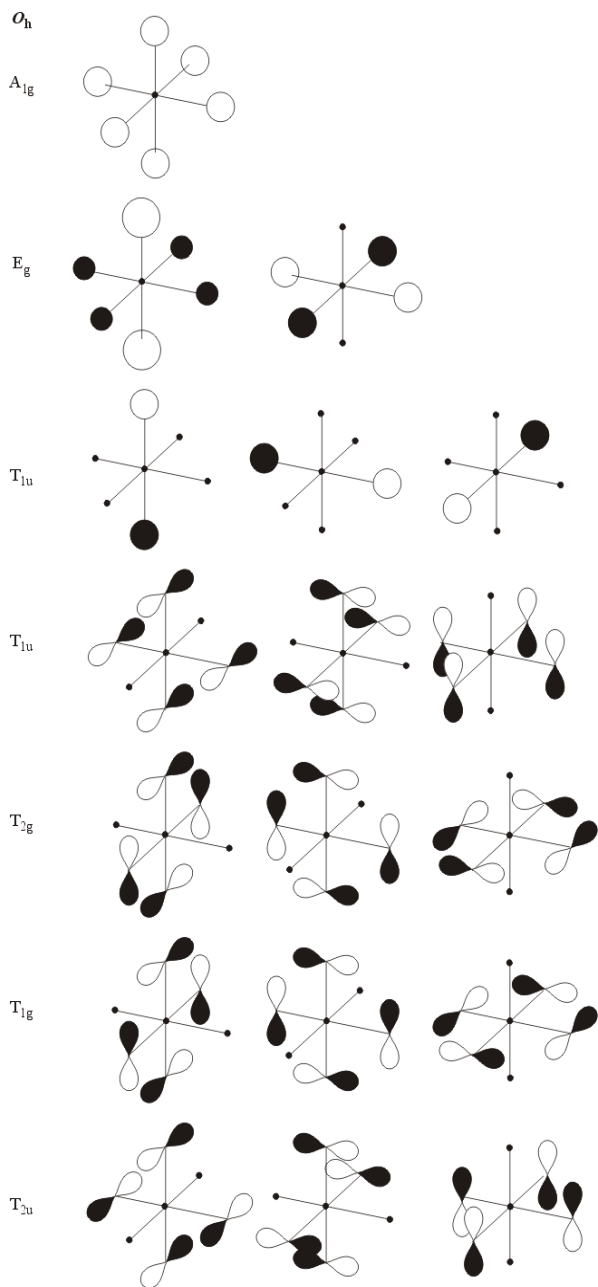
S

SF₆

6F

(d) 따라서 MO theory에 의하며 SF₆에는 모두 개의 (σ , π (맞는 것에 O 표)) 화학결합이 있고 이는 위에서 설명한 Lewis 구조, VBT와는 다르다.

(e) (c)에 있는 모든 MO들의 그림을 다음에 주어진 symmetry adapted orbital (group orbital) 그림 위에 그려라. 만일 주어진 group orbital과 상관이 없는 non-bonding orbital이 있다면 빈 공간에 그리고, non-bonding orbital이 주어진 group orbital 중의 어떤 것이라면 표시하라.



(f) SF₆에는 모두 개의 vibrational mode가 있다. 이 중에서 S-F stretching mode를 앞 페이지의 S에서 F로 향하는 화살표 여섯 개로 표시하자. S-F stretching mode 중 IR-active, Raman-active한 vibrational mode는?

Symmetry types of the vibrational modes	IR-active, Raman-active ?

* 줄의 수는 실제 필요한 수 보다 많다.

위 표에는 축퇴 되어있는 것도 있다. 모두 6개의 S-F stretching mode가 있어야 한다.

(g) 앞 페이지의 symmetry adapted orbital 그림을 참조하여 6개의 vibrational mode를 화살표로 그려라. 점선은 적도 평면을 나타낸다.

Symmetry types of the vibrational modes	vibrational modes
	F F S F F
	F F S F F
	F F S F F
	F F S F F
	F F S F F
	F F S F F
	F F S F F

5. Methylene, CH₂, 은 화학반응에서 중요한 역할을 한다.

(a) 선형의 methylene에 대한 MO 에너지 준위도를 그려라. C의 2s, 2p, H의 1s orbital (모두 6개의 atomic orbital에서 출발). (MO orbital 이름은 D_{∞h}를 기준으로 하여 붙일 것. 전자배치도 그려 넣어라.)

C

CH₂

2H

diamagnetic, paramagnetic

(맞는 것에 O 표)

(b) Methylene은

하다.

(c) 위 MO들의 그림을 그려라.

MOs	그림

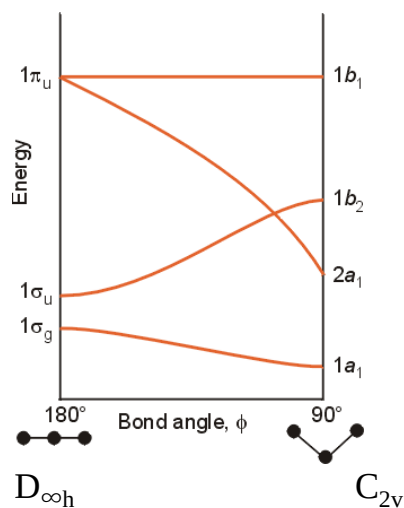
(c) 가상의 이온, CH_2^- , 이 존재하고 구조가 선형이라고 하면 C-H 결합길이는 선형의 CH_2 와 비교하여 길어진다. 짧아진다. 변화가 거의 없다. (맞는 것에 O 표)

그 이유를 써라.

Character Tables

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h = 8$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

(d) 다음의 XH_2 (X=B, Be,C,N,O) 분자에 대한 Walsh diagram을 보고 답하라.



가상의 이온, CH_2^- , 이 존재한다면 실제로 그 구조는

선형일 것이다. 구부러질 것이다. (맞는 것에 O 표)

그 이유를 써라.

$D_{\infty h}$	E	$2C_2'$	$2C_2$	i	∞C_2	$2S_2$	$h = \infty$
$A_{1g} (\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
$A_{1u} (\Sigma_u^+)$	1	-1	1	-1	1	-1	z
$A_{2g} (\Sigma_g^-)$	1	-1	1	1	-1	1	R_z
$A_{2u} (\Sigma_u^-)$	1	1	1	-1	-1	-1	
$E_{1g} (\Pi_g)$	2	0	$2 \cos \phi$	2	0	$-2 \cos \phi$	(R_x, R_y) (zx, yz)
$E_{1u} (\Pi_u)$	2	0	$2 \cos \phi$	-2	0	$2 \cos \phi$	(x, y)
$E_{2g} (\Delta_g)$	2	0	$-2 \cos 2\phi$	2	0	$2 \cos 2\phi$	$(xy, x^2 - y^2)$
$E_{2u} (\Delta_u)$	2	0	$2 \cos 2\phi$	-2	0	$-2 \cos 2\phi$	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	

O_h (m3m)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R_x, R_y, R_z)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xy, yz, zx)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	