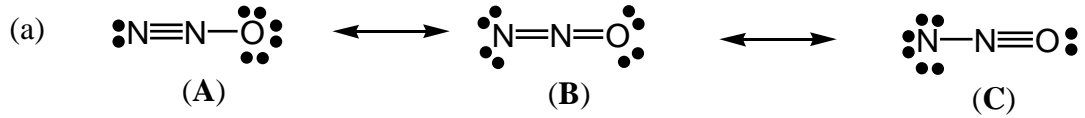


2002 일반화학(봄) 중간고사 모범답안 (2002-5-23)

1. (10점) X: d,e,i O: a, b, c, f, g, h, j (각 1점씩)

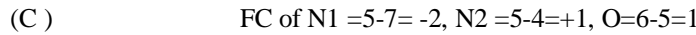
2. (10점) a) total valence electrons = $2 \times 5 + 6 = 16$

1. electrons needed for octet = $3 \times 8 = 24$
2. bonding electrons to share = $24 - 16 = 8$, need 4 bonds
3. assign $8(=16-8)$ electrons to terminal atoms to have octet electrons



(4점)

(b)(3점) 실제의 N-N 길이 (112 pm)는 이중결합에서의 길이 (120 pm)보다는 짧고 삼중결합에서의 길이 (110 pm)보다는 길다. 따라서 위의 3가지 구조 가운데 (C)의 구조를 우선 제거 (rule out) 시킬 수 있을 것이다. (3점)



C의 경우 A, B 구조와 비교하여 전하차이가 크며 전기음성도 작은 N에 -2, 큰 O에는 +1의 형식전하가 있게 됨으로 C의 구조는 A,B에 비하여 덜 안정함으로 위 결론은 타당함.(3점)

3. (10점)

(a) (4점)

$$p = \frac{(0.1 \text{ mol})(0.1 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(500 \text{ K})}{1 \text{ L}} = 5 \text{ atm}$$

Van der Waals 기체

$$p = \frac{(0.1 \text{ mol})(0.1 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(500 \text{ K})}{1 \text{ L}} - (5 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}) \frac{(0.1 \text{ mol})^2}{(1 \text{ L})^2} = 4.95 \text{ atm}$$

(b) (3점) $z = PV/nRT = 1 - an/VRT$ T가 커지면 2nd term $\ll 1$, $z \sim 1$, 즉 $PV \sim nRT$

(c) (3점) $P = nRT/(V-nb) - a(n/V)^2$

$P \sim 1/(V-nb)$ 이므로 nb 가 커지면 기체의 압력은 증가, 즉, repulsive interaction으

로 작용함

4.(총4점)

두 화합물 모두 수소결합이 가능하다. 그런데 A 화합물에서는 분자내 (intra-molecular) 수소결합이 주요하게 일어나고 B에서는 분자구조의 입체적인 장애 때문에 이러한 분자내 수소결합 대신에 분자간 (inter-molecular) 수소결합만이 가능하다(2점). 분자간 수소결합은 분자내의 결합에 비하여 분자사이의 힘 (force)가 더 강하고 질서정열한 분자 packing을 가지므로 B 화합물의 융점이 A에 비하여 높게 된다.(2점)

5.(6점)

(a) (2점) B:HCl

(b) (2점) A: van der Waals force, or London force, or induced dipole-induced dipole force:

Thermal energy ($RT = 300K \times 8.31 = 2.48kJ$) 가 Ar-Ar 결합에너지(well depth $\sim 1kJ/mol$) 크므로 기체상태로 존재

(c) (2점) D: $-1/R$ 에 비례하는데 반해 다른 Potential curve는 $-1/R^n$ 에 비례($n > 2$)

6. (10점)

(a) (4점) $m = \Delta T_f / K_f = 1.32 \text{ }^\circ\text{C} / (5.12 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.258 \text{ mol/kg}$

$\text{mol unknown} = 0.01560 \text{ kg} \times (0.258 \text{ mol unknown/kg}) = 4.02 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{molar mass of unknown} = 1.22 \text{ g} / (4.02 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 303 \text{ g/mol}$

따라서 이 결과를 바탕으로 하여 이 화합물은 cocaine이라고 추정할 수 있다.

(b) (2점) 온도측정에 있어서의 불확정도 (Uncertainty in temperature) = $(0.04/1.32) \times 100 = 3\%$ 이다. 이는 molar mass에 있어서 다음과 같은 불확정성을 갖게 된다.

즉, $(303 \text{ g/mol}) \times (\pm 0.03) = \pm 9 \text{ g/mol}$ 이 된다.

따라서 측정된 값은 사실상 294 ~ 312 g/mol의 범위 안에 있는 불확정도를 갖게 되어 cocaine(303.35 g/mol) 과 codeine(299.36 g/mol) 모두가 이 범위내에 들어가므로 위에서 결론을 내린 cocaine 화합물이라는 결론은 것은 유보되어야 한다.

(c) (4점) Benzene보다 K_f 값이 큰 용매를 사용하거나, 용액의 농도가 더 진한 (예: 10배) 조건을 사용토록 한다. (둘 중 하나만 써도 됨)

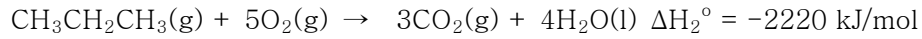
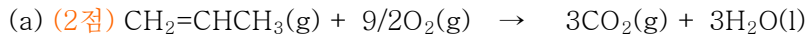
7. (10점)

(a) (3점) $P_{\text{tot}} = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 = 0.25 \times 20.9 + 0.75 \times 45.2 = 39.1 \text{ torr}$

(b) (3점) $Y_B = P_B / P_{\text{tot}} = 0.75 \times 45.2 / 39.1 = 0.87$

(c) (4점) 증기압은 크다. 극성분자(아세톤)와 비극성분자(CS₂)사이의 상호작용(인력) 보다 자기들끼리의 상호작용이 더 크기때문.

8.(10점)

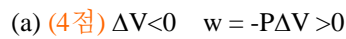


따라서, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3(\text{g}) + 9/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 에 대한 과정의 $\Delta H_3^\circ = ?$ 은 $\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_f^\circ$ 의 식에서부터 구할 수 있다.

즉, $\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_f^\circ = (+124 - 2220) - 285.8 \text{ kJ/mol} = -2382 \text{ kJ/mol}$ 이다.

(c) (2점) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3(\text{g}) + 9/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 의 반응에서 $\Delta n_{\text{gas}} = 3 - 1 - 9/2 = -5/2$ 이다. 따라서 $\Delta E = \Delta H - \Delta nRT = -2382 \text{ kJ/mol} - (-5/2) \times (2.48 \text{ kJ/mol}) = -2376 \text{ kJ/mol}$ 이다.

9.(10점)

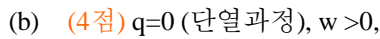


$E = (3/2)nRT \quad \Delta E = (3/2)nR\Delta T = 0$ (등온이므로 $\Delta T = 0$)

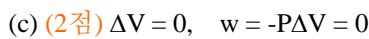
$\Delta E = 0 = q + w,$

$q = -w = P\Delta V < 0$

$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = nC_p\Delta T = 0$



$\Delta E = q + w = w > 0, \quad \Delta H = \Delta E + \Delta(PV) > 0$



발열 반응인데 계의 최종 온도는 초기온도와 같으므로 계의 열은 외부로 방출되었다.

따라서, $q < 0,$

$\Delta E = q + w = q < 0$

$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E < 0$

10.(12점)



$ve = 3 + 4 \times 7 + 1 = 32$

$oe = 5 \times 8 = 40$

$be = 40 - 32 = 8, 4 \text{ bonds}$

$SN = \# \text{ of atom} + \# \text{ of lone pairs} = 4,$

따라서, Tetrahedral (사면체) (3점)



1. $ve = 5 + 4 \times 7 + 1 = 34$

1. $oe = 5 \times 8 = 40$
2. $be = 40 - 34 = 6$, only 3 bonds, need expanded octet
4. needs at least 4 bonds, total, 8 electrons
4. remaining electrons = $34 - 8 = 26$
5. assign 24 electrons to terminal atoms to have octet electrons
6. 2 electrons go to center atom
7. $SN = \# \text{ of atom} + \# \text{ of lone pairs} = 4 + 1 = 5$,
8. 따라서, trigonal bipyramidal (삼각쌍뿔)
9. lone pair electrons go to equatorial position:
따라서, see saw type geometry 시소형 (3점)



1. $ve = 5 + 2 \times 7 - 1 = 18$
2. $oe = 3 \times 8 = 24$
3. $be = 24 - 18 = 6$, 3 bonds
4. remaining electrons = $18 - 6 = 12$
 Cl-Sb=Cl
5. assign 10 electrons to terminal atoms to have octet electrons
6. 2 electrons go to center atom
7. $SN = \# \text{ of atom} + \# \text{ of lone pairs} = 2 + 1 = 3$,
8. bent structure (3점)



1. $ve = 3 + 2 \times 7 - 1 = 16$
9. $oe = 3 \times 8 = 24$
10. $be = 24 - 16 = 8$, 4 bonds
11. remaining electrons = $16 - 8 = 8$
12. Cl=Ga=Cl
13. assign 8 electrons to terminal atoms to have octet electrons
14. $SN = \# \text{ of atom} + \# \text{ of lone pairs} = 2$: linear

따라서, $(\text{SbCl}_2^+)(\text{GaCl}_4^-)$ 형태의 화합물

(3점)

11.(8점)

(a) (4점) $w = -P_{\text{ext}}\Delta V = -2.00(10.00 - 6.00) = -8.00 \text{ Latm} = -811 \text{ J}$

$$\Delta E = q + w = 500 - 811 \text{ J} = -311$$

(b) (4점) ΔE 는 상태함수(state function) 이므로 경로(path)에 상관없이 같다. 따라서

$$\Delta E = -311$$

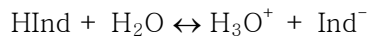
$$w = \Delta E - q = -311 + 0 = -311 \text{ J}$$

12.(10점)

$$4\pi\epsilon_0 V = q_1 q_2 / r [1/(1+\epsilon) - 2 + 1/(1-\epsilon)] \quad \epsilon = \ell/r$$
$$\cong 2\mu_1 \mu_2 / r^3$$

13. (10점)

지시약은 그 짝염기와 다른 색깔을 가지는 하나의 약한 유기산이다. 적은 양으로도 강한 색깔을 가져야 한다. 지시약의 분자가 용액의 pH에 거의 영향을 주지 않아야 한다. 지시약의 색깔 변화는 용액에 존재하는 다른 산과 염기의 영향을 반영하는 것이어야 한다.



$$\text{pH} = \text{pKInd} + \log [\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$$

14. (10점)

14번 답과 모범 정답은 학부 1호관 게시판에 공고하였습니다.

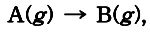
일반화학 100점 만점

고급화학 130점 만점

일반화학 기말고사

2002. 6. 18.(화)

1. 가상적인 반응을 고려해 보자. (10점)

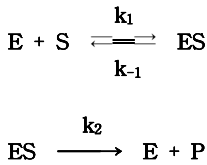


(a) 위 반응에서 $G_A^\circ = 8,996 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $G_B^\circ = 11,718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 일 경우 평형 상수를 계산하시오. (단, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) (3점)

(b) A(g)가 1.00 mol, 1.00 atm이고, B(g)가 1.00 mol, 1.00 atm 상태에서 두 기체를 섞어 도달하게 되는 평형상태에서의 각 기체의 평형압력을 계산하시오. (4점)

(c) 평형에 도달하였을때의 Gibbs free energy change ΔG 를 계산을 통해 구하시오. (3점)

2. 대부분의 생체 내 반응은 효소(Enzyme, E)를 촉매로 하여 일어나는데, 그 효율성과 선택성은 매우 커서 화학자들은 그러한 효소의 효율성과 선택성을 흉내내어(mimic) 인공적인 촉매를 만들고 이를 화학반응에 응용하려고 많은 노력을 기울이고 있다. 다음은 이러한 효소 촉매반응에 관한 문제이다. 아래 질문에 간단히 답하시오. (10점)

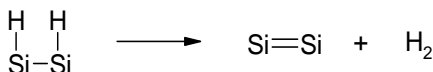
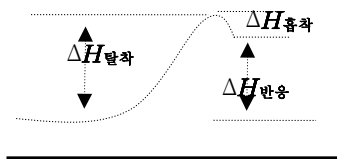


(a) 일반적으로 효소를 촉매로 하는 생체 내 반응에 있어서의 반응 속도는 무엇에 의존하는지를 설명하고, 어느 경우에 최대 속도(maximum rate)를 얻게 되는가? (2점)

(b) 수업시간에 공부한 효소촉매반응에 있어서의 Michaelis-Menten equation을 떠올려보자. 만약 특정한 효소촉매 반응의 Michaelis-Menten constant 값이 $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $k_2 = 2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 그리고, 효소의 초기농도가 $6 \times 10^{-7} \text{ M}$ 일 경우 이 반응의 최대 속도를 구하시오. (4점)

(c) 효소를 촉매로 사용하지 않는 반응 즉, S→P에서의 활성화 에너지가 37°C에서 (E_a , activation energy) = 50.0 kJ·mol⁻¹ 이라고 하자. 예상대로 이 반응을 효소 촉매 존재하에서 수행하면 반응속도는 효소가 없는 경우에 비하여 2.50 × 10³ 배만큼 증가하였다. Arrhenius 방정식에서 frequency factor인 A값이 효소촉매의 존재 여부에 상관없이 일정한 값을 가진다고 가정할 때, 효소촉매 반응에서의 활성화 에너지를 구하시오. (4점)

3. 실리콘 표면의 실리콘 원자와 수소의 반응은 반도체 및 태양전지 제조 공정에 중요한 기본적인 반응이다. 실리콘 결정 표면에서 탈착하는 수소분자에 포텐셜 에너지 그림과 탈착 반응에 대한 반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다. 다음 물음에 답하시오. (10점)



단, Si 표면에 수소가 탈착한 후에 표면에 있는 Si-Si 결합은 파이(π) 결합을 형성하여 2중 결합(Si=Si)이 된다고 가정한다. Si-H, H-H, 및 Si-Si(파이결합)에 대한 결합 엔탈피는 각각 다음과 같다.

$$\Delta H(\text{Si-H}) = 340 \text{ kJ/mol}, \Delta H(\text{H-H}) = 430 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H(\text{Si}(\pi) - \text{Si}(\pi)) = 75 \text{ kJ/mol}$$

(a) 위의 수소 탈착 반응에 대한 반응 엔탈피 ($\Delta H_{\text{반응}}$)를 구하시오. (3점)

(b) 위의 탈착반응에 대한 반응속도는 $\text{rate} = -d[\text{H}]/dt = k[\text{H}]^n$ 으로 나타낼 수 있다. 여기서 [H]는 표면에 있는 수소의 양이다. 이는 초기 흡착량 $[\text{H}]_0$ 으로부터 탈착되는 수소의 양을 질량 분석기를 이용하여 측정하면 얻을 수 있다. 어떤 온도 T에서 $\ln[\text{H}]$ vs. 탈착시간(t)을 plot 하였더니 기울기가 -k인 직선이 나왔다. 이 반응의 차수 n을 구하시오. (3점)

(c) 수소 탈착반응에 대한 (활성화 에너지?) $\Delta H_{\text{탈착}}$ 를 구하는 실험 방법을 설명하시오. (2점)

(d) 활성화물(activated complex) 혹은 전이상태(transition state)에서 예상되는 구조를 그리시오. (2점)

4. 다음 반응에 대하여 ΔH_f° , S° 의 값이 아래표와 같이 주어질 때 다음 물음에 답하라. (6점)



	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)	
ΔH_f°	-1206.9	-635.1	-393.5	(KJ)
S°	92.9	38.2	213.7	(J/K)

(a) 1000°C, 1기압에서 ΔG° 를 구하고, 위 반응은 자발적인지 답하라. (2점)

(b) 1000°C에서 CO₂의 분압을 구하라. (2점)

(c) 1기압하에서 위 반응이 비자발적인 반응에서 자발적인 반응으로 바뀌는 온도를 계산하라. (2점)

5. 다음은 Bohr model과 관련하여 다음 물음에 답하시오. (10점)

(a) Bohr model을 이용하여 B⁴⁺ 이온(Z = 5)의 n = 3 상태에 있는 전자의 반경(r)과 에너지(E)를 구하라. (4점)

$$\text{단, } 1 \text{ rydberg} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J, Bohr radius } a = 0.529 \text{ \AA}$$

(b) Frank-Hertz 실험은 Bohr의 원자의 에너지 준위의 양자화에 대한 가설을 검증하기 위하여 전자빔의 가속전압을 변화시키면서 원자의 충돌시킨 후 통과하는 전자빔의 전류를 측정하는 실험을 하였다. 어떤 실험결과를 얻었는지 전류 vs. 가속전압의 그래프를 그려 설명하고, 이에 근거하여 에너지 양자화의 타당성을 간단히 설명하시오. (2점)

(c) 전자빔과 충돌한 원자가 여기상태에서 바닥상태로 전이(transition)를 일으킬 때 방출되어지는 빛의 진동수(ν)와 (b)에서 측정하는 가속 전압(V)과의 관계식을 구하시오. (2점)

(d) Bohr 모델을 Heisenberg의 불확정성 원리를 적용하여 비판하시오. (2점)

일반화학 기말고사

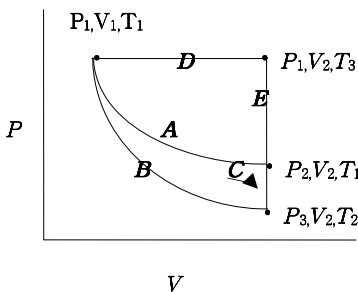
2002. 6. 18.(화)

6. 다음 주기율표를 보고 다음 물음에 답하시오.(10점)

	1족	2족	13족	14족	15족	16족	17족	18족
3주기	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
원자반경(Å)	1.86	1.60	1.43	1.17	1.10	1.04	0.99	0.94
이온화에너지(kJ/mole)	490	735	580	780	1060	1005	1255	1525
4주기	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
원자반경(Å)	2.31	1.97	1.22	1.22	1.21	1.17	1.14	1.09

- (a) 주기율표의 같은쪽에서는 아래로 내려갈수록 같은 주기에서는 왼쪽으로 갈수록 일반적으로 원자의 반지름이 커진다. 그 이유를 각각 설명하시오. (2점)
- (b) 13족을 보면 Ga은 (a)의 일반적인 경향성에서 벗어나서 Al 보다 반지름이 작게 관찰된다. 그 이유를 간단히 설명하시오. (2점)
- (c) 3-4주기의 d전자 원자에서 3p의 오비탈에너지준위는 3s보다 높다. 그 이유를 설명하기 위하여 핵으로부터의 거리에 따른 방사상전자밀도함수(radial electron density : r^2R^2)를 그린 후, 전자의 투과(penetration) 및 차폐(shielding) 효과를 이용하여 정성적으로 간단히 설명하시오. (3점)
- (d) 같은 주기에서는 오른쪽으로 갈수록 원소의 이온화 에너지는 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 S는 P보다 이온화 에너지가 약간 작게 나타난다. 그 이유를 전자 배치도를 그려서 설명하시오. (2점)

7. 다음의 P-V diagram을 보고 아래 물음에 답하시오.(14점)



경로 A는 등온과정, B는 단열과정이다.

- (a) 기체계가 1몰의 이상기체라고 할 때 경로 A에서 외부로부터 받은 열량을 구하시오.(2점)
- (b) 기체계가 1원자 분자 1몰로 이루어진 기체계라고 하자. 경로 D를 따라 팽창하였을때의 온도 T_3 는 T_1 에 비해 높은가? 낮은가? 또, 이과정에서 수반되는 entropy의 변화를 구하시오. (3점)
- (c) 이상기체가 과정 B를 따라갈 때 수반되는 entropy의 변화를 구하시오. (3점)

(d) 기체가 이상기체가 아니고 다음과 같은 상태 방정식을

$$P = \frac{RT}{V-b}$$

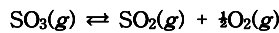
(여기서 b 는 상수이다.)

- ① 위와 같은 상태 방정식을 만족하는 기체계의 내부에너지 E 는 온도에만 의존하고, 부피에는 의존하지 않는다. 그 이유를 간단히 설명하시오. 즉 $(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0$ 이다. (3점)
- ② 과정 A에 따라 수반되는 entropy 변화를 구하시오.(3점)

8. Suppose 60.0 g of hydrogen bromide, $\text{HBr}(g)$, is heated reversibly from 300 K to 500 K at a constant volume of 50.0 L and then allowed to expand isothermally and reversibly until the original pressure is reached. Using $c_p(\text{HBr}(g)) = 29.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculate ΔE , q , w , ΔH , and ΔS for this process. Assume that HBr is an ideal gas under these conditions. (배점)

(단, $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, HBr 분자량 = 80.9 g/mol)

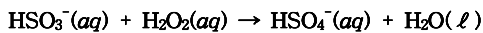
9. Explain the effect of each of the following stresses on the position of the equilibrium



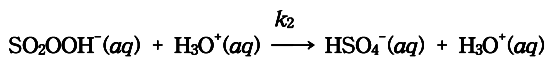
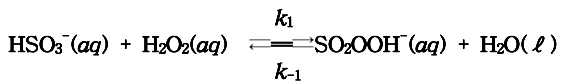
The reaction as written is endothermic

- (a) The mixture is compressed at constant temperature.(2점)
- (b) An inert gas is added to the equilibrium mixture without changing the volume.(3점)

10. A key step in the formation of sulfuric acid from dissolved SO_2 in acid precipitation is the oxidation of hydrogen sulfite ion by hydrogen peroxide :



The mechanism involves peroxydisulfurous acid, SO_2OOH^- :



By making a steady-state approximation for the reactive intermediate concentration, $[\text{SO}_2\text{OOH}^-(aq)]$, express the rate of formation of $\text{HSO}_4^-(aq)$ in terms of the concentrations of $\text{HSO}_3^-(aq)$, $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$, and $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ (10점)

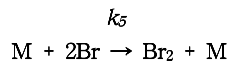
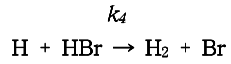
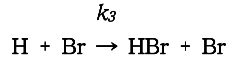
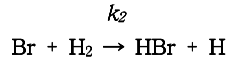
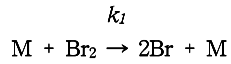
◆ 수고 하셨습니다 ◆

고급문제)

11) Ar¹⁸은 최외각이 3s²3p⁶, Xe⁵⁴는 5s²4d¹⁰5p⁶이다. Sc²¹⁺와 Ce⁵⁸, Pr⁵⁹의 **최외각전자의 전자배치**를 각각 Ar과 Xe을 기준으로 나타내시오.

12) 2전자 원자로 이루어진 He atom에서 self-consistent field를 만드는 방법을 간단히 설명하시오.

13) H₂ + Br₂ → 2HBr 의 각 elementary step들을 살펴보면, 다음과 같다.



a) 이 단계들 중 inhibition step은?

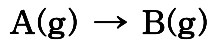
b) $\frac{d[\text{Br}]}{dt}$ 및 $\frac{d[\text{H}]}{dt}$ 의 reaction rate equation을 쓰고, steady state approximation을 사용하여 [H]와 [Br]을 구하시오.

$$1.(a) \Delta G^\circ = G_B^\circ - G_A^\circ = 11718 - 8996 = 2722 \text{ J mol}^{-1}$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp[-2722 \text{ J mol}^{-1} / (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})]$$

$$= 0.333$$

(b) 반응지수 $Q = 1.00$ 이 평형상수(0.333)보다 크므로 이반응은 왼쪽으로 이동할 것이다.



초기압력 1.00 atm 1.00 atm

평형압력 1.00+x 1.00-x

$$\therefore K = P_B/P_A = \frac{(1.00-x)}{(1.00+x)} = 0.333 \quad x = 0.50 \text{ atm}$$

$$P_B = 1.00 - x = 0.50 \text{ atm}$$

$$P_A = 1.00 + x = 1.50 \text{ atm}$$

$$(c) \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$= -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$= RT \ln(Q/K)$$

$$(\text{여기서, } Q = P_B/P_A = 0.5/1.5 = 0.333, K = 0.333, Q/K = 1)$$

$$= 0$$

2.(a) 반응속도는 반응기질(S)의 농도에 좌우한다. 반응기질의 농도가 클수록 반응속도도 빠르다.

반응기질의 농도가 효소에 비하여 “충분히 클 경우” 모든 효소가 반응기질과 결합되는 상태로 존재한다. 이때, 반응속도가 최대

[S] >> [E], 반응속도가 최대.

$$(b) \text{rate} = k_2[ES] = k_2[E]_0[S] / ([S] + K_m)$$

$$= \{(2 \times 10^3 \text{ s}^{-1})(6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1})[S]\} / \{[S] + (5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})\}$$

[S] >> [E]₀ 일 때

$$= (2 \times 10^3 \text{ s}^{-1})(6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}) = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(c) k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$k_{\text{cat}} / k_{\text{uncat}} = [A_{\text{cat}} \exp(-E_{a,\text{cat}}/RT)] / [A_{\text{uncat}} \exp(-E_{a,\text{uncat}}/RT)]$$

$$= \exp[(-E_{a,\text{cat}} + E_{a,\text{uncat}})/RT]$$

$$(-E_{a,\text{cat}} + E_{a,\text{uncat}}) = \ln(k_{\text{cat}} / k_{\text{uncat}}) RT$$

$$E_{a,\text{cat}} = E_{a,\text{uncat}} - \ln(k_{\text{cat}} / k_{\text{uncat}}) RT$$

$$= (5.00 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}) - \frac{\{\ln(2.50 \times 10^3)\} \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(310\text{K})}{20166 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$20166 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 2.98 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} = 29.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$3(a) \Delta H_{\text{반응}} = -\{\Delta H(\text{Si}(\pi)-\text{Si}(\pi))+\Delta H(\text{H}-\text{H})-2\Delta H(\text{Si}-\text{H})\}$$

$$= -\{430+75-2 \times 340\} = 175 \text{ kJ/mol}$$

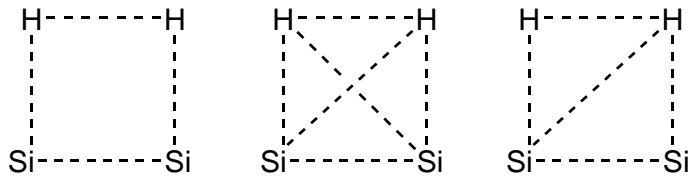
$$(b) \ln[\text{H}] = -kt + C$$

$$\text{미분하면, } \frac{d[\text{H}]}{[\text{H}]} = -k dt \quad , \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} = k[\text{H}] \quad ,$$

$$\text{따라서, } n = 1$$

(c) 온도에 변화시켜 탈착하는 수소의 양을 측정하고, 탈착속도상수(k)를 구하고, 온도($1/T$)에 대하여 plot 하면, 그 기울기가 $\Delta H_{\text{탈착}}/R$ 가 되므로, $\Delta H_{\text{탈착}}$ 를 구할 수 있다.

(d)



$$4.(1) \Delta H^\circ = [(-635.1-393.5)-(-1206.9)] \text{ kJ} = 178.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = [(38.2+213.7)-(92.9)] \text{ J/K} = 159.0 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 178.3 \text{ kJ} - (1273\text{K})(0.159 \text{ kJ/K})$$

$$= -24.1 \text{ kJ}$$

ΔG° 가 negative 이므로 1000°C, 1기압에서 자발적(spontaneous)이다.

$$(2) \log K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT \times 2.303} = -\frac{(-24.1) \times 10^3}{8.31 \times 1273 \times 2.303} = 0.989$$

$$K = K_p = 9.75$$

$K_p = P_{\text{CO}_2}$ 이므로 CO_2 의 분압은 9.75 기압이다.

$$(3) \Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{178.3 \text{ kJ}}{0.159 \text{ kJ/K}} = 1121 \text{ K} \quad (848 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$5.(a) r = \frac{n^2}{Z} \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} = \frac{n^2}{Z} a_0 = \frac{9}{5} \times 0.529 \text{ \AA}$$

$$= 0.952 \text{ \AA} \quad (n=3, Z=5)$$

$$E = -\frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \frac{25}{9}$$

$$= -6.05 \times 10^{-18} \text{ J}$$

(b) 가속전압 대 전류 plot에서 특정 전압에서 전류가 감소하는 뾰족한 피크를 보임. 이 피크들은 원자와 전자가 충돌하여 에너지 준위차이에 해당하는 만큼 에너지를 잃을 때, 보이므로 원자의 에너지가 연속적이 아니라 discrete하다는 결론을 얻을 수 있음.

(c) $h\nu = eV, V = eV/h$

(d) Bohr모델은 전자가 핵주위에 일정한 궤도를 돌고 있다고 가정하였다. 이는 $\Delta x = 0, \Delta p = 0$ 이므로 불확정성원리에 위배되는 모델임.

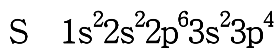
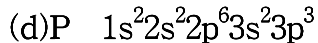
6(a)

같은족:아래로 갈수록 유효핵전하는 비슷하고(같고), 전자의 오비탈 반지름이 커짐

같은주기:오른쪽으로 갈수록 전자와 핵전하가 같이 증가하나 전자가 같은 오비탈에 차므로 유효 핵전하가 증가

(b)Mg에서 Al의 유효핵전하가 증가보다 Ca와 Ga사이에 전이금속원소들이 위치하여 d-오비탈을 채우면서 유효핵전하가 더 많이 증가하여 같은 주기에서의 오비탈 크기 증가에 의한 반지름 증가를 상쇄하여 더 작아짐.

(c) 3s는 3p보다 핵전하를 차폐하고 있는 core(1s,2s,2p)오비탈을 더 잘 투과하여 유효핵전하가 크므로 3s 오비탈에너지준위는 3p보다 더 작다.



유효핵전하는 S가 P보다 크나 3개의 3p오비탈에 P는 각각 하나의 전자가 있는 반면에 S는 한 오비탈에는 두 개의 전자가 짝을 이루고 있다. 두전자사이의 반발력 때문에 짝진 오비탈에서 전자를 떼어내는 것이 적은 에너지가 듬.

7. 1) $\delta q_{rev,A} = (nRT_1/V)dV$

$q_{rev,A} = nRT_1 \ln(V_2/V_1)$

2) $T_3 > T_1$

$\Delta S_D = \int (\delta q_{rev,D}/T)$ 여기서, $\delta q_{rev,D} = C_V(T)dT + P_1dV$

$= \int_{T_1}^{T_3} \{C_V(T)/T\}dT + \int_{V_1}^{V_2} \{P_1/T\}dV$

여기서, $C_V(T) = \frac{3}{2}R, P_1V = nRT$

$= \frac{3}{2}R \int_{T_1}^{T_3} \{1/T\}dT + nR \int_{V_1}^{V_2} \{1/V\}dV$

$$= \frac{3}{2} R \ln(T_3/T_1) + R \ln(V_2/V_1)$$

3) 단열과정 $S = 0$

4) (a) b 는 입자의 크기를 반영하는 parameter이고, 이 값이 상수이므로 입자와 입자사이의 상호 인력이 존재하지 않으므로, 충돌은 탄성충돌이고, 입자와 입자사이의 interaction potential energy로 충돌순간을 제외하고도 존재하지 않는다. 상호인력이 없는 입자들로 이루어진 계의 total energy는 각 입자의 운동에너지의 합으로만 이루어지므로, $(\frac{\partial E}{\partial V})_1 = 0$

$$(b) \Delta S_A = \int_1^2 \{\delta q_{rev,A}/T\} = R \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{1}{V-b} \right) dV = R \ln\{(V_2-b)/(V_1-b)\}$$

8. Let us designate the reversible isochoric heating process by subscript(1) and the isothermal reversible expansion by subscript(2).

$$n = \frac{60.0g}{80.91g \text{ mol}^{-1}} = 0.7415 \text{ mol}$$

$w_1=0$ (process is at constant volume)

$$c_V = c_P - R = 29.1 - 8.3 = 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$q_1 = \Delta E = n c_V \Delta T = (0.7415 \text{ mol})(20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(500 - 300 \text{ K}) = 3085 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = n c_P \Delta T = (0.7415)(29.1)(500-300) = 4316 \text{ J}$$

$$\Delta S_1 = n c_V \ln T_2/T_1 = (0.7415)(20.8) \ln(500/300) = 7.88 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \Delta E_2 = 0 \text{ (isothermal process on ideal gas)}$$

At constant volume,

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{500K}{300K} = 1.667$$

For an isothermal expansion from P_i to P_f we have $V_f/V_i = P_i/P_f$. Here the initial pressure P_i is P_2 and the final pressure P_f is P_1 , so that

$$q_2 = w_2 = nRT_2 \ln(P_2/P_1)$$

$$= (0.7415 \text{ mol})(8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(500K) \ln 1.667 = 1575 \text{ J}$$

$$\Delta S_2 = \frac{q_2}{T_2} = \frac{1575J}{500K} = 3.15 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 3085 \text{ J} = 3.08 \text{ kJ}$$

$$q = q_1 + q_2 = 4660 \text{ J} = 4.66 \text{ kJ}$$

$$w = w_1 + w_2 = -1575 \text{ J} = -1.58 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 4316 \text{ J} = 4.32 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 11.0 \text{ J K}^{-1}$$

9.(a) If the mixture is compressed at constant T, the equilibrium shifts left.

(b) If an inert gas is pumped in at constant volume, the total pressure in container rises, but the partial pressures of the reactants and products are unchanged; the equilibrium is unaffected.

10.(a) According to the steady-state approximation,

$$\frac{d[\text{SO}_2\text{OOH}^-]}{dt}$$

$$= k_1[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{-1}[\text{SO}_2\text{OOH}^-] - k_2[\text{SO}_2\text{OOH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 0$$

Solving for the concentration of SO_2OOH^- gives

$$[\text{SO}_2\text{OOH}^-] = k_1[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] / (k_{-1} + k_2[\text{H}_3\text{O}^+])$$

so that the reaction rate is

$$\text{rate} = k_2[\text{SO}_2\text{OOH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = k_1 k_2 [\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+] / (k_{-1} + k_2[\text{H}_3\text{O}^+])$$

고급 화학)

$$11) \text{Sc}^{21+} [\text{Ar}] 3d^1 4s^1$$

$$\text{Ce}^{58} [\text{Xe}] 6s^2 4f 5d$$

$$\text{Pr}^{59} [\text{Xe}] 6s^2 4f^3$$

$$12) V_1^{\text{eff}}(r_1) = \int \phi^*(r_2) (1/r_{12}) \phi(r_2) dr_2$$

$$H_1^{\text{eff}}(r_1) = -\frac{1}{2} V_1^2 - (2/r_1) + V_1^{\text{eff}}(r_1)$$

$$\rightarrow H_1^{\text{eff}}(r_1) \phi(r_1) = \epsilon_1 \phi(r_1)$$

guess $\phi(r_1) \rightarrow V_1^{\text{eff}}(r_1) \rightarrow \phi(r_1) \rightarrow$ 새로운 $\phi(r_1)$ 로부터 $V_1^{\text{eff}}(r_1)$ 을 계산.

13)

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = -k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] + 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - 2k_5[\text{Br}]^2[\text{M}] = 0$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

두식으로부터, $[Br] = (k_1/k_5)^{1/2}[Br_2]^{1/2}$

$$[H] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{\{k_2[Br_2]+k_4[HBr]\}}$$