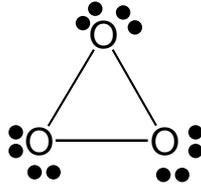


[1] 만약 O_3 의 dipole moment 가 0 이고 그 구조가 선형이 아니라면 어떤 Lewis diagram 을 그릴 수 있는가? (총 5점)



[2] 아래 문제에 답하십시오. (총 10점)

(a) KF 가 중성의 원자들로 쪼개지는 데 필요한 분해 에너지를 계산하십시오. KF 의 결합 길이(R_e) 는 2.17 \AA 이고 다음의 값들 중 필요하면 사용하십시오. (5점)

K의 1차 이온화에너지는 $IE_1(K) = 418.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, K의 electron affinity는 $EA(K) = 48.348 \text{ kJ mol}^{-1}$, $IE_1(F) = 1681.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $EA(F) = 328.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$, Coulomb energy = $[Q_1 Q_2] / [4\pi\epsilon_0 R_e]$, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$\begin{aligned} \Delta E_d &= - \left[\frac{(Q_1 Q_2)}{4\pi\epsilon_0 R_e} \right] \times (N_A \div 10^3) - \{ IE_1(K) - EA(F) \} \\ &= - \left[\frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(4)(3.14)(8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1})(2.17 \times 10^{-10} \text{ m})(10^3 \text{ J kJ}^{-1})} \right] - \{ 418.8 - 328.0 \} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 640 \text{ kJ mol}^{-1} - 91 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 549 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) 실제 구해진 결합에너지의 실험값은 498 kJ mol^{-1} 이다. 위에서 구한 값과 차이가 나는 이유를 설명하십시오. (5점)

- 1) Repulsive energy is omitted
- 2) It was assumed that KF is purely ionic
- 3) Also, it was assumed that $K^+ - F^-$ are point charges.

[3] Van der Waals equation of state는 다음과 같이 표시된다.

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

수증기의 경우 $a = 5.5 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.03 \text{ L mol}^{-1}$ 이라고 한다. 500 K에서 1 L의 부피 안에 있는 1 mol의 수증기가 있다고 가정한다. $R = 0.08 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 로 계산한다. (총 15점)

(a) 압력은 몇 기압인가? (3점)

$$P = \{(nRT) \div (V - nb)\} - a(n^2 \div V^2)$$

$$= \{(1 \text{ mol})(0.08 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(500 \text{ K})\} \div \{(1 \text{ L}) - (1 \text{ mol} \times 0.03 \text{ L mol}^{-1})\}$$

$$- [5.5 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2} \{(1 \text{ mol})^2 \div (1 \text{ L})^2\}]$$

$$= 41.2 \text{ atm} - 5.5 \text{ atm}$$

$$= 35.7 \text{ atm}$$

(b) 이상기체라면 몇 기압이 예상되는가? (2점)

$$P = nRT/V = \{(1 \text{ mol})(0.08 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(500 \text{ K})\} / 1 \text{ L} = 40 \text{ atm}$$

(c) 실제 기체는 이상기체와 비교하여 기체 분자 간의 repulsive force와 attractive force에 의하여 압력은 각각 몇 기압이 증가 또는 감소하는가? (5점)

Repulsive force에 의해 $41.2 \text{ atm} - 40.0 \text{ atm} = 1.2 \text{ atm}$ 증가

Attractive force에 의해 5.5 atm 감소

(d) 실제 기체에서 attractive force에 의해서 일부의 수증기가 2 분자씩 cluster를 형성하고 3 분자 이상의 cluster는 형성되지 않는다고 가정하면 1 mol의 수증기 분자 중 상기의 조건에서 몇 %가 2 분자 cluster를 형성하는가? (5점)

압력은 충돌하는 숫자에 비례한다. 실제 충돌하는 입자의 개수 = $1 \text{ mol} \times (35.7 \text{ atm} / 41.2 \text{ atm}) = 0.87 \text{ mol}$

(여기서 35.7 atm은 repulsive + attractive 에 의해 가지는 실제 압력이고, 41.2 atm은 repulsive force 만 있다면 가지는 압력)

x만큼의 fraction이 cluster 형성하면, $(1-x) + (1/2x) = 0.87$ $x = 0.26$ $\therefore 26\%$

[4] A gas mixture contains 4.5 mol Br₂ and 33.1 mol F₂. (총 10점)

(a) Compute the mole fraction of Br₂ in the mixture (5점)

$$4.5 / (4.5 + 33.1) = 0.12$$

(b) The mixture is heated above 150 °C and starts to react to give BrF₅. At a certain point in the reaction, 2.2 mol of BrF₅ is present. Determine the mole fraction of Br₂ in the mixture at that point. (5점)



1.1 mol 5.5 mol 2.2 mol

$33.1 \text{ mol} - 5.5 \text{ mol} = 27.6 \text{ mol F}_2$. $3.4 \text{ mol Br}_2 + 27.6 \text{ mol F}_2 + 2.2 \text{ mol BrF}_5 = 33.2 \text{ mol}$ 이 존재

The mole fraction of Br₂ is $3.4 / 33.2 = 0.10$

[5] 다음의 질문에 한 줄 혹은 두 줄로 간략히 핵심사항만 기술하시오. (각 2점×5 = 총 10 점)

(a) **Colligative properties** 의 특징을 기술하라. (2점)

용매의 특성과 용질의 양에만 의존한다.

(b) **Extensive properties** 두 개와 **Intensive properties** 두 개를 예로 드시오. (2점)

Extensive properties: V, m, E, H

Intensive properties: T, P

(c) **State function** 인 것 두 개와 아닌 것 두 개를 예로 드시오. (2점)

State function 인 것: **E, H, P, V, T**

State function 아닌 것: **q, w**

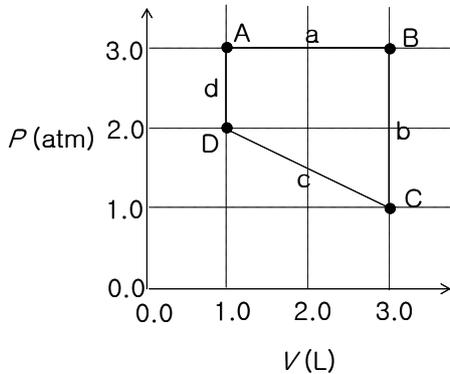
(d) 내부 에너지 (**Internal energy**) 를 이루는 것 하나 이상 예를 드시오. (2점)

운동에너지(kinetic energy), 회전, 진동, 화학결합 에너지, 위치 에너지

(e) 단열 팽창 (**adiabatic expansion**) 에서 온도가 내려가는 이유를 설명하시오. (2점)

$q=0$ 이므로 외부와의 열 교환이 없는 상태에서 팽창일을 하게 되면 내부에너지가 감소하여 온도가 감소한다.

[6] 1.0 mol 의 단원자 (monoatomic) 이상 기체로 이루어진 시스템에 대해 다음과 같은 state diagram 이 주어졌다고 하자. 그림 위의 모든 점은 평형 상태를 만족시키고 따라서 과정 a, b, c, d 는 가역적 과정이다. 단원자 이상기체의 molar heat capacity 는 $C_v = (3/2)R$ 이다. $1 \text{ L atm} = 100 \text{ J}$ 의 관계식을 사용하라. $R = 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C_p - C_v = R$. (총 35점)



(a) A 에서 B 까지 과정 a 를 거쳐서 도달할 경우 열과 일을 구하라. (5점)

$$w_{AB} = -P\Delta V = -6 \text{ L}\cdot\text{atm} = -600 \text{ J}$$

$$q = nC_p\Delta T = 5/2 nR\Delta T = 2.5P\Delta V = 15 \text{ L}\cdot\text{atm} = 1500 \text{ J}$$

(b) A 에서 출발하여 과정 a, b, c, d 를 통하여 다시 A 로 돌아올 경우 시스템에 가해지는 열, 일, E 를 구하라. (5점)

$$A \rightarrow A \text{ 는 원래상태 } \therefore \Delta E = 0$$

$$w = -(ABCD \text{의 면적}) = -3 \text{ L}\cdot\text{atm} = -300 \text{ J}$$

$$q = -w = 300 \text{ J}$$

(c) A 에서 C 까지 비가역적 과정 (irreversible process) 를 통해 도달할 경우 이 비가역적 과정을, 가능하다면 위 그림 위에 나타내시오. (5점)

비가역 과정은 위의 그림 위에 나타낼 수 없다

(d) 위 (c) 의 경우 시스템에 가해지는 열, 일, 그리고 열과 일의 합을 가능한 구하라. (5점)

q, w는 주어진 경로에 의존하므로, 비가역의 경우 구할 수 없다.

그러나 $\Delta E = (3/2) nR\Delta T = 0$ ($\because P_A V_A = P_C V_C$)

(e) A 에서 C 로 가는 항온 과정 (Isothermal process) 에서 시스템에 가해지는 열, 일, 열과 일의 합을 구하라. (5점)

단열팽창에서는 $w = -nRT \ln(V_2/V_1) = -P_1 V_1 \ln(V_2/V_1) = -(3 \text{ atm})(1.0\text{L}) \ln(3/1) = -3.3 \text{ L} \cdot \text{atm}$

$$= -330 \text{ J}$$

$$q = -w = 330 \text{ J}$$

$$\Delta E = 0$$

(f) A 에서 가역적인 단열팽창을 통해 1기압으로 압력이 줄었다면 이때 부피와 온도는 어떻게 변화하겠는가? (5점) 이때 일을 구하면? (5점)

단열팽창에서는 $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$, $\gamma = (C_p/C_v) = 5/3$

A의 경우, $P_1 = 3 \text{ atm}$, $V_1 = 1 \text{ L}$; $P_2 = 1 \text{ atm}$,

$$\therefore 3 = 1 \times V_2^\gamma, V_2 = 3^{3/5} = 1.93 \text{ L}$$

이때, $P_1 V_1 = RT_1 \rightarrow T_1 = (P_1 V_1)/R$

$$P_2 V_2 = RT_2 \rightarrow T_2 = (P_2 V_2)/R$$

$$\Delta T = -(1/R)(P_1 V_1 - P_2 V_2) = -(1/0.08206)(3 - 1.9) = -13.4 \text{ K} \text{ (5점)}$$

$$\therefore \Delta E = C_v \Delta T = 3/2 R \Delta T = (1.5)(0.08206)(-13.4) = -1.65 \text{ L} \cdot \text{atm} = -165 \text{ J}$$

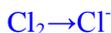
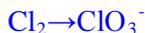
$$q = 0$$

$$w = \Delta E = -165 \text{ J}$$

[7] (총 10점) (a) **Balance the following equation for the reaction that occurs when chlorine is dissolved in basic solution:**



Step1. We solve this by writing the Cl_2 on the left sides of two half-equations:



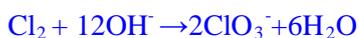
Step2. $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_3^-$



Step3. The first half-equations becomes



Step4. Now the first half-equation becomes



Step5. $\text{Cl}_2 + 12\text{OH}^- \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^-$



Step6. Multiply the second equation by 5 and add:



Dividing this equation by 2 gives



(b) **If 31.66 mL of 1.306 M NaOH was used, what will be the amount (in grams) of $\text{Cl}_2(\text{g})$ that was dissolved? Molar mass of Cl = 35.5 g mol^{-1} (5점)**

$$31.55 \text{ mL} \times 1.306 \text{ M} = 0.0413 \text{ mol NaOH}$$

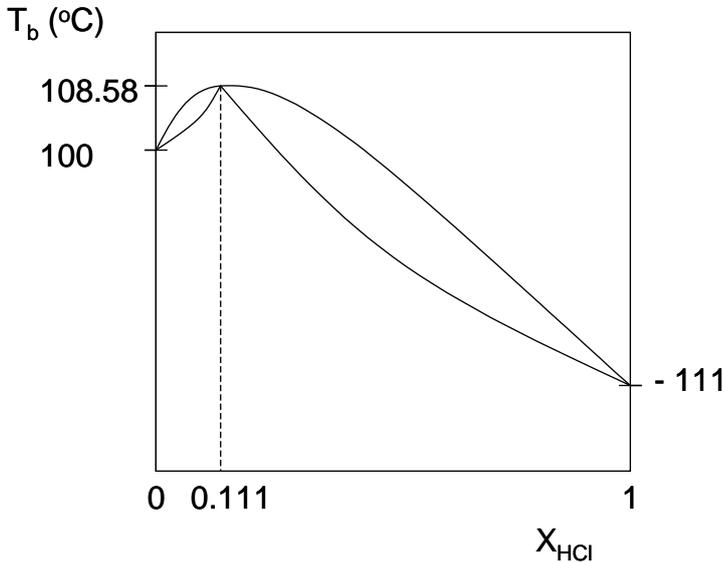


$$0.0207 \text{ mol} \quad 0.0413 \text{ mol}$$

$$\therefore 0.0207 \text{ mol Cl}_2$$

$$0.0207 \text{ mol} \times 2 \times 35.5 \text{ g/mol} = 1.47 \text{ g}$$

[8] 다음 그림은 물과 HCl의 혼합 용액의 끓는 점(T_b)을 HCl의 mole fraction에 대해 plot한 것이다. 다음 물음에 대해 답하라. 물의 분자량은 18 g mol^{-1} , HCl의 분자량은 36.5 g mol^{-1} 이다. (총 15점)



(a) 위 곡선과 아래 곡선은 각각 무엇을 의미하는가? (5점)

위 곡선: vapor의 조성

아래 곡선: Liquid의 조성

(b) 위와 같이 이상 용액으로부터 deviation을 보이는 이유는 무엇인가? (5점)

물-HCl의 Interaction이 물-물, HCl-HCl의 interaction 보다 더 강하기 때문.

(c) 물 18 g과 HCl 36.5 g 이 섞여 있는 용액을 증류하면 두 가지 온도의 비등점에서 물질이 증류되어 나온다. 먼저 어떤 성분 몇 g이 몇 도에서 끓어 나오고 다음 어떤 성분이 몇 g이 몇 도에서 끓어나오나? (5점)

$$\text{Azeotrope } n_{\text{HCl}}/(n_{\text{H}_2\text{O}}+n_{\text{HCl}}) = 0.111$$

$$n_{\text{HCl}} = 0.125, \quad \text{since } n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\text{HCl} : 36.5\text{g} \times 0.125 = 4.56\text{g} \quad (\text{분리 안됨})$$

$$36.5\text{g} - 4.56\text{g} = 31.94\text{g} \quad (\text{분리됨})$$

즉, 31.94g의 HCl이 -111°C 에서 분리, 108.56°C 에서 물 18g과 HCl 4.56g의 azeotrope 형성

[9] Barium chloride has a freezing point of 962 °C and a freezing point depression constant of 108 K kg mol⁻¹. If 12g of an unknown substance dissolved in 562 g of barium chloride gives a solution with a freezing point of 937 °C, compute the molar mass of the unknown, assuming no dissociation takes place. (총 10점)

$$\Delta T = 937 - 962 = -25^\circ\text{C} = -25\text{K}$$

$$m = -\Delta T / K_f = 25\text{K} / 108 \text{ K kg mol}^{-1} = 0.231 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$12\text{g solute} / 0.562 \text{ kg solvent} = 21.35 \text{ g kg}^{-1}$$

$$\therefore 21.35 / 0.231 = 92.4 \text{ g mol}^{-1}$$

[10] A metal reacts with aqueous hydrochloric acid to produce hydrogen. The hydrogen (H₂) is collected over water at 25 °C under a total pressure of 0.9900 atm. The vapor pressure of water at this temperature is 0.0313 atm. Calculate the mass of hydrogen per liter of “wet” hydrogen above the water, assuming ideal gas behavior. (총 10점)

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{tot}} - P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9900 - 0.0313 = 0.9587 \text{ atm}$$

$$n_{\text{H}_2} = (PV/RT)$$

$$n_{\text{H}_2}/V = (P/RT)$$

$$n_{\text{H}_2}/(1.000\text{L}) = (0.9587 \text{ atm}) / \{(0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15\text{K})\}$$

$$= 0.039185 \text{ mol L}^{-1}$$

$$2.0 \text{ g/mol} \times 0.039185 \text{ mol L}^{-1} = 0.0783 \text{ g/L} = 0.08 \text{ g/L}$$

[1] 아래 문제에 답하시오(각 5점 = 10점)

(a) 5.00 mol의 이상기체가 일정(constant) 온도 $T = 298 \text{ K}$ 에서 10.0 atm에 1.00 atm으로 가역적으로(reversibly) 팽창할 때, ΔS_{sys} , ΔS_{surr} , ΔS_{tot} 를 구하시오.

답) 일정온도 $\Delta S_{\text{sys}} = q_{\text{rev}}/T$

$$\begin{aligned}q_{\text{rev}} &= -w = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_1/P_2) \\&= (5.00 \text{ mol}) (8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298\text{K}) \ln(10.0) \\&= +28.5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{sys}} = q_{\text{rev}}/T = 28500\text{J}/298\text{K} = +95.7 \text{ JK}^{-1} \quad (3\text{점})$$

The surroundings give up the same amount of heat of the same temperature

$$\therefore \Delta S_{\text{surr}} = - 28500\text{J}/298\text{K} = - 95.7 \text{ JK}^{-1} \quad (1\text{점})$$

$$\therefore \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} = 0 \quad (1\text{점})$$

(b) 만약 위의 과정이 비가역적으로(irreversibly)일어날 경우, 외부 압력이 1.00 atm에 고정되어 있었다면, 이때 ΔS_{sys} , ΔS_{surr} , ΔS_{tot} 를 구하시오. (1 L atm = 100 J)

답) 마찬가지로 $\Delta S_{\text{sys}} = q_{\text{rev}}/T = 28500\text{J}/298\text{K} = +95.7 \text{ JK}^{-1}$

왜냐하면 S는 state function 이고 처음과 마지막 상태가 a)와 같으므로

$$V_1 = (nRT)/P_1 = [(5.00 \text{ mol})(0.08206 \text{ L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})] / (10.0 \text{ atm}) = 12.2\text{L}$$

$$V_2 = (nRT)/P_2 = [(5.00 \text{ mol})(0.08206 \text{ L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})] / (1.0 \text{ atm}) = 122\text{L}$$

For the system,

$$\begin{aligned}q_{\text{irrev}} = -w_{\text{irrev}} &= P_{\text{ext}}\Delta V = (1.00 \text{ atm})(122\text{L}-12.2\text{L}) = 110 \text{ L atm} = 11.0 \text{ kJ} \quad (3\text{점}) \\&(\because \Delta E = 0)\end{aligned}$$

따라서, surrounding에는 $q = -11.0 \text{ kJ}$

$$\therefore \Delta S_{\text{surr}} = q/T = (-11100 \text{ J}) / (298\text{K}) = -37.0 \text{ JK}^{-1} \quad (1\text{점})$$

$$\therefore \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} = -37.0 \text{ JK}^{-1} + 95.7 \text{ JK}^{-1} = 58.7 \text{ JK}^{-1} \quad (1\text{점})$$

[2] 다음의 반응에 대해 25°C에서의 equilibrium constant를 구하시오.



필요하면 아래 값들을 사용하시오. (5점)

	$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol ⁻¹	$S^\circ(25^\circ\text{C})$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol ⁻¹	$C_p(25^\circ\text{C})$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
NO(g)	90.25	210.65	86.55	29.84
N ₂ O(g)	82.05	219.74	104.18	38.45
NO ₂ (g)	33.18	239.95	51.29	37.20

답) $\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{N}_2\text{O}) + \Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) - 3\Delta G_f^\circ(\text{NO})$

$$= (1.0 \text{ mol})(104.18 \text{ kJ mol}^{-1}) + (1.0 \text{ mol})(51.29 \text{ kJ mol}^{-1}) - 3(1.0 \text{ mol})(86.55 \text{ kJ mol}^{-1})$$

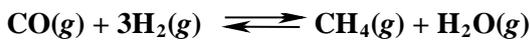
$$= -104.18 \text{ kJ} \quad (2\text{점})$$

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT = [-(-104180 \text{ J})] / [(8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298.15\text{K})] = 42.03 \quad (2\text{점})$$

(To keep the units of the calculation correct, the ΔG° is rewritten as $-104.18 \text{ kJ mol}^{-1}$, where “per mole” signifies “per mole of the reaction as it is written.”)

$$K = e^{42.03} = 1.8 \times 10^{18} \quad (1\text{점})$$

[3] 다음 반응의 equilibrium constant가 600K에서 5.5×10^6 이다.



CH₄, H₂O, CO 가스를 600K에서 빈 Container에 채운 직후 partial pressure를 측정하니, 각각 1.40 atm, 2.30 atm, 1.60 atm이었다. 반응이 일어나서 평형이 이루어진 후의 H₂ 가스의 partial pressure를 구하시오. (10점)

(아래와 같이 문제의 의도와 맞게 문제를 풀어야 부분점수 있습니다)

답) $K = (P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}) / (P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}^3)$



Initial	1.60	0	1.40	2.30
---------	------	---	------	------

Change	+y	+3y	-y	-y	(2점)
--------	----	-----	----	----	------

Final	(1.60+y)	+3y	1.40-y	2.30-y	(2점)
-------	----------	-----	--------	--------	------

$$\therefore [(1.40-y)(2.30-y)] / [(1.60+y)(3y)^3] = 5.5 \times 10^6$$

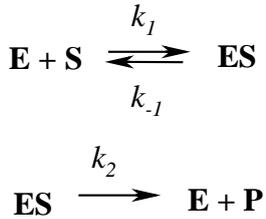
Since K is so big, y should be very small, (2점)

$$\therefore [(1.40)(2.30)] / [(1.60)(3y)^3] = 5.5 \times 10^6 \quad (1\text{점})$$

$$y^3 = 1.34 \times 10^{-8} \quad y = 2.38 \times 10^{-3} \quad (2\text{점})$$

$$\therefore P_{\text{H}_2} = 3y = 7.1 \times 10^{-3} \text{ atm} \quad (1\text{점})$$

[4] 엔자임(Enzyme)의 촉매작용에서의 kinetics는 Michaelis-Menten식으로 주어지게 된다. 다음 메커니즘을 이용하고, Steady-State approximation을 사용하여 반응속도 $d[P]/dt$ 를 엔자임의 최초농도 $[E]_0$, $[S]$, 그리고 $K_m = (k_{-1}+k_2)/k_1$ 등을 이용하여 유도하라 (과정을 반드시 쓸 것). (10점)



답) $d[ES]/dt = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$
 $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$\begin{aligned}
 d[ES]/dt = 0 &= k_1[E]_0 [S] - k_{-1}[ES] [S] - k_2[ES] \\
 [ES] &= \{k_1[E]_0 [S]\} \div \{k_{-1}[S] + (k_{-1}+k_2)\} \\
 &= \{[E]_0 [S]\} \div \{[S] + (k_{-1}+k_2)/k_1\}
 \end{aligned}$$

여기서 $K_m = (k_{-1}+k_2)/k_1$

then,

$$[ES] = \{[E]_0 [S]\} \div \{[S] + K_m\}$$

$$\therefore d[P]/dt = k_2 [ES] = \{k_2 [E]_0 [S]\} / \{[S] + K_m\}$$

[5] 어떤 화학반응의 activation energy은 50 kJ mol^{-1} 이었다. $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

(a) 촉매를 사용하여 activation energy를 40 kJ mol^{-1} 로 낮추면 300 K 에서 반응은 몇 배로 빨라지는가? (5점)

(답) 촉매를 사용하지 않았을 때의 반응속도상수 k_1 , activation energy를 E_a , 촉매를 사용하였을 때의 반응속도상수를 k_2 라 하면,

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{4E_a}{5RT} \quad (2)$$

(2) - (1)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{5RT} = \frac{50 \text{ kJ mol}^{-1}}{(5)(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})} = 4.01$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 55.1$$

\therefore 반응속도는 55.1배 빨라진다.

(b) 촉매를 사용하지 않고 온도만 변화시켜 반응속도를 촉매를 사용했을 때의 반응속도와 같아지기 위해서는 몇 도에서 반응을 시켜야 하는가? (5점)

답)

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (3)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (4)$$

(4) - (3)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 4.01$$

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -4.01 \times \frac{R}{E_a}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - 4.01 \times \frac{R}{E_a} = \frac{1}{300} - 4.01 \times \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{50 \text{ kJ mol}^{-1}} = 2.67 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\therefore T_2 = 375 \text{ K}$$

온도를 375 K 로 올리면 반응 속도를 55.1배 빨라진다.

필요하면 아래 값들을 사용하시오

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

$$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, 1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}, R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

[6] Ne 원자의 광전자 스펙트럼을 보면 $9.890 \times 10^{-11} \text{ m}$ 의 x-ray를 사용하였을 때 광전자의 운동 에너지가 각각 383.4 eV, 1205.2 eV, 그리고 1232.0 eV에서 peak가 관찰되었다. 다음에 답하시오.

(5 × 4 = 20점)

***다음대로 한 것도 만점, $9.89 \times 10^{-10} \text{ m}$ 로 고쳐서 같은 방식으로 풀어 더 현실적인 값을 구한 경우도 맞게 함. (빨간색이 Realistic values)**

(a) Ne의 이온화 에너지를 kJ/mol의 단위로 구하시오.

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{photon}} &= hc/\lambda = [(6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})] \div [(9.890 \times 10^{-11} \text{ m})(1.6022 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})] \\ &= 12536 \text{ eV} \quad (1253.6 \text{ eV}) \end{aligned}$$

$$\text{IE} = 12536 \text{ eV} - 1232 \text{ eV} = 11304 \text{ eV} \quad (21.6 \text{ eV})$$

In kJ/mol:

$$11304 \times (1.6022 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.09 \times 10^6 \text{ kJ/mol} \quad (2084 \text{ kJ/mol})$$

(b) Ne을 이온화하는데 필요한 최대한의 빛의 파장을 nm의 단위로 구하시오.

$$\begin{aligned} \lambda &= hc/\text{IE} = [(6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})] \div \{11304 \times (1.6022 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})\} \\ &= 1.09 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.109 \text{ nm} \quad (57 \text{ nm}) \end{aligned}$$

(c) 위의 정보로부터 Ne 전자들의 binding energy들을 구하라. (eV)

$$\text{BE} = \epsilon_{\text{photon}} - (\text{KE})_{\text{electron}}$$

$$12536 \text{ eV} - 1232 \text{ eV} = 11304 \text{ eV}$$

$$12536 \text{ eV} - 1205.2 \text{ eV} = 11331 \text{ eV}$$

$$12536 \text{ eV} - 383.4 \text{ eV} = 12152.6 \text{ eV}$$

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\text{photon}} &= hc/\lambda = [(6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})] \div [(9.890 \times 10^{-10} \text{ m})(1.6022 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})] \\ &= 1253.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$383.4 \text{ eV} \rightarrow 383.4 - 1253.6 \text{ eV} = -870.2 \text{ eV}$$

$$1205.2 \text{ eV} \rightarrow -48.4 \text{ eV}$$

$$1232.0 \text{ eV} \rightarrow -21.6 \text{ eV}$$

(d) 광전자스펙트럼의 세 개의 peak는 각각 Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$)의 어떤 오비탈에서 나오는 전자에 해당될까?

KE	BE	
383.4 eV	-870.2 eV	→ 1s
1205.2 eV	-48.4 eV	→ 2s
1232.0 eV	-21.6 eV	→ 2p

[7] 다음에 대해 간단하게 답하거나 간략하게 설명하라. (각 5점 × 7 = 35점)

(a) Lanthanide contraction

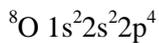
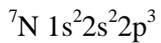
The general reduction in the radii of atoms of sixth-period elements that occurs during the filling of the 4f-orbitals (or 동일주기상 원자번호가 증가하면 원자반지름의 수축이 일어나며 특히 transition metal 경우 처럼 3d 혹은 4f 오비탈을 채워야 하는 경우, 주기가 커지면서 오히려 원자반지름의 축소가 일어날 수 있다.)

(b) 4f-orbital의 radial node 수는?

$$n=4, l=3$$

$n-1 = 3$ total nodes. Of these, three are angular ($l=3$) and zero is radial.

(c) O가 N에 비해 이온화 에너지가 낮은 이유는?



산소의 전자배치는 p궤도에 3개의 전자가 하나씩 다 채워진 후에 1개의 전자가 더 채워져 쌍을 이루어야 하고 쌍을 이룬 전자들간의 반발력 때문에 산소의 이온화 에너지가 더 작다. (즉 산소의 경우, 같은 공간에 전자 두개가 있어야 하는 요소가 이온화가 되면 해소가 되기 때문에 이온에서 더욱 안정한 형태를 유지한다.)

(d) Pauli Exclusion Principle

Two elements with the same spin may not occupy the same point in space at the same time. (or 어떤 입자건 모든 양자수가 동일한 상태는 있을 수 없다)

(e) Zero-point energy

The energy that remains in a quantum mechanical system even at the absolute zero of temperature

$$E_{vib, v} = h\nu(v+1/2)$$

Note that even in the ground state ($v=0$) the vibrational energy is not 0.

(or 입자의 움직임에 제한이 가해질 때 그 에너지는 정확히 0이 될 수 없다. 이는 불확실성의 원리 때문이다)

(f) Heisenberg Uncertainty Principle

The product of the uncertainties in the position and the momentum of an object must exceed a lower limit.

$(\Delta P)(\Delta x) \geq (h/4\pi)$ 즉, 어떠한 경우에도 입자의 운동량과 위치를 모두 정확히 측정하는 것은 불가능하다. 측정에 의한 불확실성이 존재.

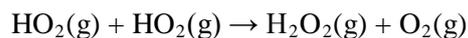
(g) De Broglie wavelength formula

The wavelength of a moving body equal to planck's constant divided by the momentum of the body

$$\lambda = h / m_e v = h/p \text{ (가장 중요)}$$

모든 운동하는 입자는 파동성을 지니고 있다.

[8] HO₂ is a highly reactive chemical species that plays a role in atmospheric chemistry. The rate of the gas-phase reaction



is second order in [HO₂], with a rate constant at 25°C of $1.4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Suppose some HO₂ with an initial concentration of $2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ could be confined at 25°C. Calculate the concentration that would remain after 1.0 s, assuming no other reactions take place. (10점)

13.16 The disappearance of the HO₂ is second order in the concentration of HO₂. Hence

$$\frac{1}{[\text{HO}_2]} - \frac{1}{[\text{HO}_2]_0} = 2kt$$

The [HO₂]₀ and *k* are given, so [HO₂] after *t* = 1.0 s is $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

[9] The vapor pressure of butyl alcohol (C₄H₉OH) at 70.1°C is 0.1316 atm; at 100.8°C, it is 0.5263 atm.

(a) Calculate the molar enthalpy of vaporization (ΔH_{vap}) of butyl alcohol. (5점)

(b) Calculate the normal boiling point of butyl alcohol. (5점)

9.68 (a) The problem is easily solved by substitution in the Clausius-Clapeyron equation:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

The problem gives *P*₁ and *T*₁ as 0.1316 atm and 343.25 K and *P*₂ and *T*₂ as 0.5263 atm and 373.95 K. Solution for ΔH_{vap} gives 48.19 kJ mol⁻¹.

(b) We now set *P*₂ equal to 1.000 atm (at the normal boiling point) and *T*₂ equal to *T*_b:

$$\ln \left(\frac{1.000}{0.1316} \right) = \frac{-48.19 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{343.25 \text{ K}} \right)$$

Solving for *T*_b gives *T*_b = 390.1 K, which is equivalent to 117.0°C. Note that substitution of the other *P*, *T* pair (0.5263 atm and 373.95 K) for *P*₂ and *T*₂ in the equation gives the same answer.

[10] Suppose 1.00 mol of water at 25°C is flash-evaporated by allowing it to fall into an iron crucible maintained at 150°C. Calculate ΔS for the water, and ΔS for the iron crucible, and ΔS_{tot} , if $c_p(\text{H}_2\text{O}(l)) = 75.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and $c_p(\text{H}_2\text{O}(g)) = 36.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Take $\Delta H_{\text{vap}} = 40.68 \text{ kJ mol}^{-1}$ for water at its boiling point of 100°C. (10점)

8.20 Consider first the *reversible* heating of 1.00 mol water from 25°C to 150°C. This process consists of three steps: heating water to 100°C, evaporating it, and heating steam to 150°C.

$$q = (1.00 \text{ mol})(75.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(100 - 25 \text{ K}) \\ + (1.00 \text{ mol})(40680 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (1.00 \text{ mol})(36.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(150 - 100 \text{ K}) = 48,135 \text{ J}$$

$$\Delta S = nc_p(\text{liq}) \ln \frac{T_b}{T_i} + n \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} + nc_p(\text{gas}) \ln \frac{T_f}{T_b} \\ = (1.00 \text{ mol})(75.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{373.15}{298.15} + (1.00 \text{ mol}) \frac{40680 \text{ J mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} \\ + (1.00 \text{ mol})(36.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{423.15}{373.15} = 130.5 \text{ J K}^{-1}$$

Now consider the irreversible process in the flash evaporation. Because S is a function of state, ΔS for the water is unchanged.

$$\Delta S_{\text{water}} = 130.5 \text{ J K}^{-1}$$

From the point of view of the *iron*, however, the heat $q = 48,135 \text{ J}$ is removed at a constant temperature of 150°C = 423.15 K. Thus the final state of the iron is the same as would be achieved by removing 48,135 J reversibly at fixed temperature.

$$\Delta S_{\text{iron}} = \frac{q}{T} = -\frac{48,135 \text{ J}}{423.15 \text{ K}} = -113.8 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = 130.5 - 113.8 = 16.7 \text{ J K}^{-1} > 0$$

$$\Delta S_{\text{water}} \quad (3\text{점})$$

$$\Delta S_{\text{iron}} \quad (3\text{점})$$

$$\Delta S_{\text{total}} \quad (4\text{점})$$