[1] 다음은 우리가 핸드폰 등에 쓰고 있는 리튬 이온 전지는 (i) Li 이 graphite 탄소층 사이 사이에 들어있는 graphite 전극과, (ii) $LiCoO_2$ 전극으로 구성되어있다. 이 전지에서 일어나는 반응들에 대한 표준환원전위(standard reduction potential)을 참고하여 물음에 답하시오.

(각 5점×4 = 20점)

$Li^+ + e^- + Li_{x-1}$/graphite → Li_x /graphite $E^o = -3.0$ V

$Li^+ + e^- + Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow Li_xCoO_2$ $E^o = 0.5$ V

(a) (i) 및 (ii) 전극 중 어느 전극이 환원반응이 일어나는 음극(cathode)인가? 이 전극은 +, - 중 무엇인가? (5점)

답>

a) (ii) $LiCoO_2$, + 극

(b) 이 전지의 전체 반응식을 쓰고 표준상태에서의 cell voltage를 구하시오. (5점)

답>

b) Li_x/graphite → $Li^+ + e^- + Li_{x-1}$/graphite

$Li^+ + e^- + Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow Li_xCoO_2$

Li_x /graphite + $Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow Li_{x-1}$/graphite + Li_xCoO_2

E^o cell = E^o (cathode) - E^o (anode)= 0.5-(-3.0) =3.5 V

(c) 이 전지를 사용할 경우 Li^+ 이온은 어느 전극으로 이동하는가? (5점)

답>

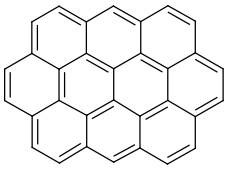
c) cathode인 (ii) $LiCoO_2$ 전극

(d) 두 전극 사이는 다공성인 고분자 층으로 채워져 있다. 이 층의 역할은 무엇이라고 생각하는가? (5점)

답>

d) Li 이온 전달을 위한 고체전해질 역할

[2] Li전지에 사용되는 Graphite는 다음과 그림과 같이 벤젠고리을 연결하여 만든 판상 구조를 가지고 있다. **(총 30점)**



a) 이 그래파이트는 한 탄소 원자와 인근 3개 탄소 원자 사이의 두 가지 종류의 결합이 있다. 이들 결합에 대하여 혼성오비탈과 분자오비탈 개념을 도입하여 설명하시오. **(5점)**

답>

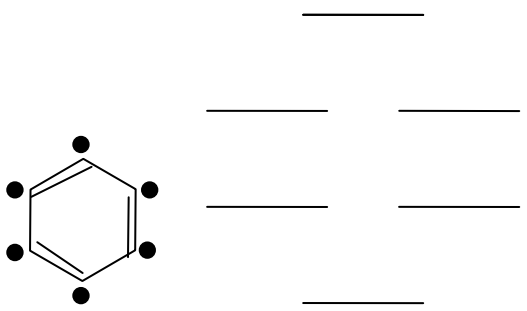
a) 1)sigma 결합: s+ 2×p = 3×sp^2

한 탄소 원자 3개의 sp^2 orbital이 주위의 3개 원자에서 오는 각각 하나의 sp^2 orbital과 sigma 결합을 형성.

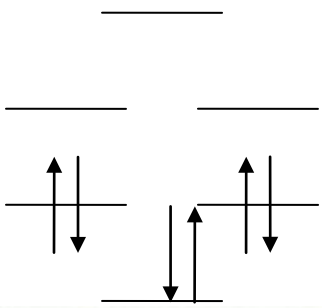
2) 각각 하나의 p orbital들은 pi 결합.

b) 그래파이트에 레이저를 조사하여 그래파이트에서 하나의 6각형을 오려내어 벤젠과 모양이 같으나 수소가 없이 6개의 짝짓지 않은 전자 (unpaired electron)가 둘러싼 다음 그림과 같은 C_6 분자를 생성하였다. Pi orbital에 대한 에너지 준위 (energy level) 및 분자궤도함수(molecular orbital)만을 고려하여 **(1) 다음에 있는 주어진 에너지준위에 pi 전자들을 채우고 (5점), (2) 전자가 채워진 에너지준위들 중 가장 높은 에너지 준위에 해당하는 분자궤도함수를 highest occupied molecular orbital(HOMO)이라고 한다. 이 에너지준위에 해당하는 pi 분자궤도함수 (molecular orbital) 그림을 그리시오(5점).** (총 10점)

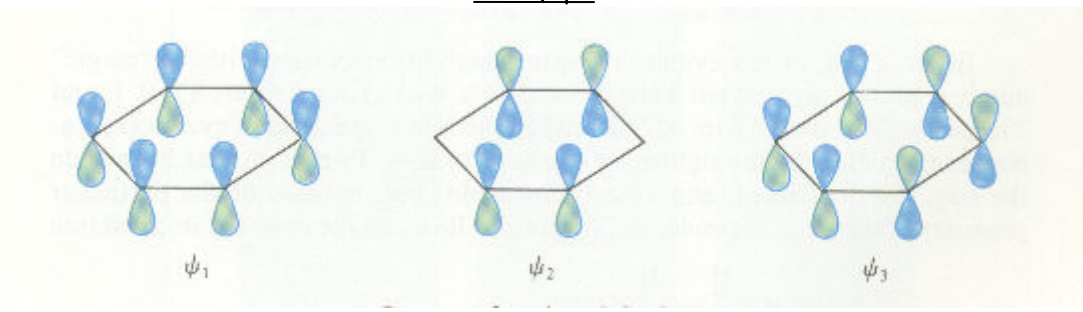
답>



b) 다음 그림에 오른쪽 두 분자궤도 함수



(1)



(2)

c) 위와 같은 conjugated 분자의 bond-order는 결합에 참여한 전자들과 결합의 개수의 비교를 통해 구할 수 있다. 예를 들어 C_6분자에서의 C-C결합의 bond order는 1.5이다. C_6^{++} 분자에서의 C-C결합의 **bond order는 무엇인가? 과정을 반드시 쓸 것. (10점)**

답>

c) # of bonds in C_6^{++} (18-2)/2=8

bond order between C and C = 8/6= 4/3=1.33

d) C_6, C_6^{+}, C_6^{++} 들 중 가장 센 paramagnetism을 보이리라 예상 되는 분자는? **(5점)**

답>

# of unpaired electrons C_6 = 6, C_6^{+}= 7, C_6^{++}= 8

C_6^{++}

[3] A galvanic cell is constructed by linking a Co^{2+} | Co(s) half-cell to an Ag^{+} | Ag(s) half-cell through a salt bridge and then connecting the cobalt and silver electrodes through an external circuit. When the circuit is closed, the cell voltage is measured to be 1.08 V and silver is seen to plate out while cobalt dissolves. **(각 5점씩 = 15점)**

F = 96485 C mol^{-1}; Ag = 107.9 g/mol, Co = 58.9 g/mol

(a) Write the half-reactions that occur at the anode and at the cathode and the balanced overall cell reaction. **(5점)**

답>

답) Anode: $Co(s) \rightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Cathode: $Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)$

Overall: $Co(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Co^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

(b) The cobalt electrode is weighed after 150 minutes of operation and is found to have decreased in mass by 0.36g. By what amount has the silver electrode increased in mass? **(5점)**

답>

답) (0.36g ÷ 58.9 g mol^{-1}) (2 mol Ag ÷ 1mol Co) (107.9 g mol^{-1}) =1.32 g

(c) What is the average current drawn from the cell during this period? **(5점)**

답>

답) (0.36 g÷ 58.9g mol^{-1}) (2 mol e^{-} ÷ 1 mol Co) = 0.0122 mol e^{-}

[(0.0122mol)(96485 C mol^{-1})] ÷ (150 × 60s) = 0.13A

[4] **The nuclide ^{35}S decays by beta emission with a half-life of 87.1 days. (총15점)**

(a) How many grams of ^{35}S are in a sample that has a decay rate from that nuclide of 3.70 $\times 10^{2}$ S^{-1}? **(8점)**

답>

답) The decay constant equals ln2 divided by the half-life. In this case, it is (0.6931/87.1d)=0.007958 d^{-1}. Two of the three quantities in the equation A = kN are now known. The third is

$N=A/k = [(3.70\times10^{2}s^{-1}) \div (0.00796\ d^{-1})]\times[(86400d^{-1}) \div (1\ s^{-1})] = 4.017 \times10^{9}$ atom

$m_{35S} = (4.017 \times10^{9}$ atom$)\times[(1$ mol S$) \div (6.022 \times10^{23}$ atom$)] \times[(35g\ ^{35}S) \div (1$ mol $^{35}S)]= 2.3\times10^{-13}g\ ^{35}S$

(b) After 365 days, how many grams of ^{35}S remain? **(7점)**

답> We know the decay constant of the radioactive isotope, we know how much of it we start with, and we know that the decay goes on for 365 days.

$N=N_i e^{-kt} = 4.017 \times10^{9} \exp[-(0.007958\ day^{-1})(365\ day)] = 2.20\times10^{8}$ atoms

This number of atoms of ^{35}S is a very small mass, only 1.3×10^{-14} g

[5] 원자핵은 양성자와 중성자로 구성되어있다. 이들의 비(N/Z) 또는 구성이 불안정(unstable)할 때 이 핵은 5가지(**β, 양전자 방출, α, 양성자/중성자 방출, fission**)의 붕괴를 일으킨다. 어떠한 조건에서 **각각의 붕괴가 일어나는지 요점을 기술**할 것. **(각 3점씩 × 5 = 15점)**

답>

N/Z large: β 방출

N/Z small: 양전자 혹은 전자포획

N, Z 모두 클 경우: α 방출

핵내 중성자, 양성자 부족: 양성자/중성자 방출 (boiled off)

매우 불안정한 핵: fission

[6] NO 분자에 대한 MO-이론을 도입하면 화학결합의 세기, 상자성 등을 설명할 수 있다. 이를 이용하여 NO^-, NO, NO^+의 **결합차수** 및 **상자성**에 대해 설명하시오. **(각 5점씩×3 =15점)**

답>

NO: $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi^* 2p)^1$

NO^+:$(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2$

NO-:$(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi^* 2p)^2$

결합차수

NO: 2.5 (상자성) NO^+: 3.0 NO^-: 2.0(상자성)

[7] 탄소연대측정법은 그 유용성이 매우 뛰어나 1960년대 노벨상 수상으로 이어졌다.

(총20점)

a) ^{14}C는 대기중의 ^{14}N과 cosmic ray (^{1}n)로부터 생성된다. 이 핵 반응식을 쓰라. (5점)

답>

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

b) ^{14}C는 5730년의 반감기를 가지고 붕괴하며 ^{14}N이 다시 생성된다. 이때의 반응식을 쓰라.

(5점)

답>

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e^{-}$$

c) 투린에서 발견된 천조각에 남자의 형상이 발견되었고 이것이 예수의 수의인지에 대한 논란이 생겼다. 1988년 이 수의의 연대측정을 해보니 ^{14}C의 방사능 양이 13.0 cpm/g이었다. 수의의 제작에 사용되는 살아있는 나무의 현재 ^{14}C의 방사량은 15.3 cpm/g이다. 수의의 연대를 계산해 보라. (10점)

답>

c) From $A = A_i \exp(-kt)$

$k = (0.6931/5730) = 1.21 \times 10^{-4}\ yr^{-1}$

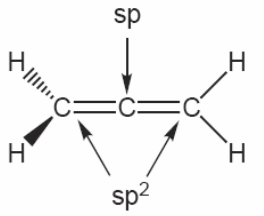
Thus $t = -(1.21 \times 10^{-4})^{-1}\ \ln(13.0/15.3) = 1346$년

따라서 서기 642년경으로 추정.

[8] 알렌, $CH_2=C=CH_2$, 에 대해 다음에 답하시오. (각 3점씩 = 15점)

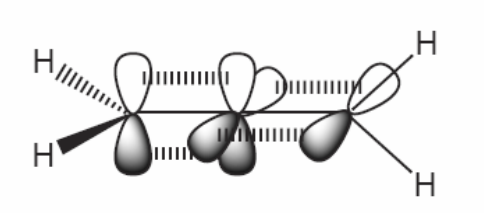
a) 각 탄소의 혼성궤도함수를 밝히라. (5점)

답> 중앙: sp 주변탄소: sp^2



b) C-C결합이 갖고 있는 π 결합의 모양을 그리라. (5점)

답>



c) 이때 네 개의 H atom은 동일한 평면에 있겠는가? 3차원적 구조를 예측하라. (5점)

답>

동일평면에 있지 않고 양 쪽의 CH_2가 이루는 평면은 서로 수직이다.

[9] 다음의 이원자 분자들의 (a) Bond energy의 순서를 (큰 것부터) 예측하고 (5점), (b) 그 이유를 설명하라 (5점). (총 10점)

O_2, N_2, F_2, Be_2, B_2

답>

(a) $N_2 > O_2 > B_2 > F_2 > Be_2$

B_2와 F_2 순서 틀리면 -2 점

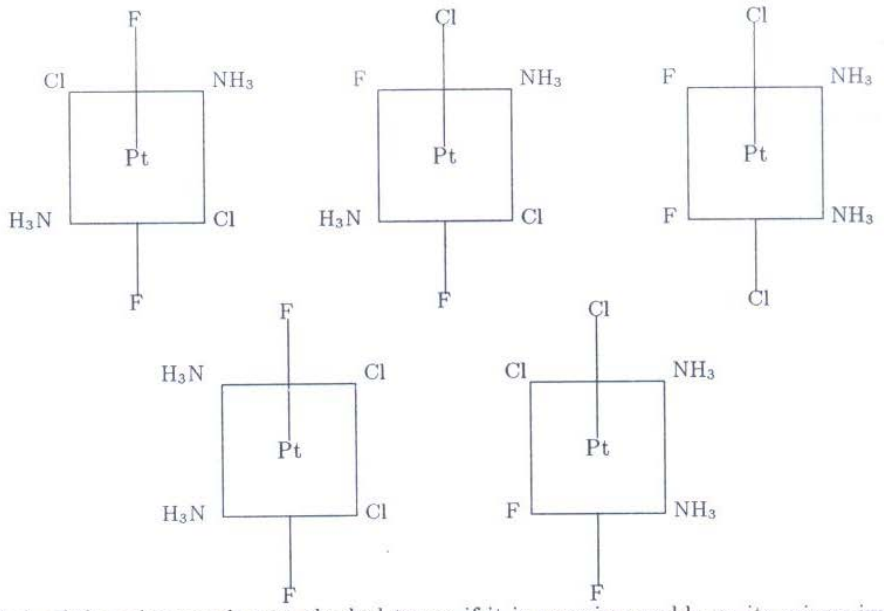
(b) MO-diagram을 보면 결합차수가 N_2 (3), O_2 (2), B_2 (1), F_2 (1), Be_2 (0)의 순서이다. F_2의 경우 전자반발이 심해 B_2에 비해 그 결합세기가 약하다.

[1] Platinum(IV) forms octahedral complexes. Sketch the structures of all the distinct isomers of $[Pt(NH_3)_2Cl_2F_2]$, indicating which pairs of structures are mirror images of each other. (총15점)

정답:

18.24 There are two each of the three ligands NH_3, Cl^-, and F^-. The members of each pair may be either *cis* or *trans* about the central Pt(IV) in octahedral coordination. This would seem to mean that there are eight isomers because there are eight possible triple combinations of *cis* and *trans* (*cis-cis-cis, cis-cis-trans, cis-trans-cis*, and so forth). But, placing two pairs *trans* forces the third pair to be *trans*, also. This eliminates *cis-trans-trans, trans-cis-trans, and cis-trans-trans* from the list of eight. Only five *cis-trans* isomers are therefore possible:

	NH_3	Cl	F
isomer	*trans*	*trans*	*trans*
isomer	*trans*	*cis*	*cis*
isomer	*cis*	*trans*	*cis*
isomer	*cis*	*cis*	*trans*
isomer	*cis*	*cis*	*cis*



Each of these isomers is now checked to see if it is superimposable on its mirror image. Any isomer that has even one *trans* disposition of ligands has a plane of symmetry and *is* superimposable on its mirror image. The applies to four of the above five cases. The *cis-cis-cis* geometry (bottom right) is *not* superimposable on its mirror image and exists as a pair of enantiomers.

[2] The following reduction potentials have been measured in acidic aqueous solution:

$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ $\varepsilon^o = 1.51$ V
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $\varepsilon^o = 0.77$ V
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$ $\varepsilon^o = 1.84$ V

Explain why the reduction potential for Fe^{3+} lies below those for the +3 oxidation states of the elements on both sides of it in the periodic table. (총15점)

정답:

18.30 The problem concerns the standard reduction potentials of $Mn^{3+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$ and $Co^{3+}(aq)$ to the corresponding 2+ ions. All six of the ions are octahedrally coordinated by H_2O molecules in acidic aqueous solution. The metals in the 3+ ions are d^4, d^5, and d^6 species; the metals in the 2+ ions are d^5, d^6 and d^7 species, respectively. These hexaaqua complexes are all high-spin complexes because water is a weak-field ligand. The reduction potential of $Fe^{3+}(aq)$ is less than the reduction potential of its neighbors in the periodic table, which means that it is *harder* to reduce to the +2 state than the neighbors. The $Fe^{3+}(aq)$ ion has the high-spin $t_{2g}^3 e_g^2$ configuration. This is a relatively stable electron configuration relative to configurations with four or six d-electrons (note that both the e_g and the t_{2g} levels of Fe^{3+} are half-filled). As a consequence, the $Fe^{3+}(aq)$ ion resists reduction better.

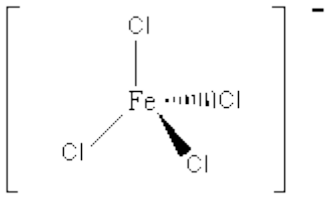
[3] 다음의 ( )를 채워 넣으시오. (각 2.5점× 8 = 총20점)

1996년 노벨 화학상은 Smalley, Kroto, Curl등이 (C60 or Fullene)을 발견한 공로에 주어졌다. 이것은 (나노과학, Nano Science)라는 분야를 새로이 탄생시킨 의미로도 주어졌다.
2001년 화학상은 asymmetric catalyst를 개발한 공로로 Knowles, Noyori, Sharpless에게 주어 졌는데, 그들은 (광학이성질체 or optical isomer)을 선택적으로 합성하는 방법을 개발하였다. 1999년 Zewail교수는 (femtosecond, 10^{-15} sec) 규모의 시간분해능으로 화학반응에서 일어나는 원자의 움직임을 실시간에서 관찰한 공로로 노벨상을 수상하였다. 2000년에 노벨상은 ((전기)전도성)의 특성을 지닌 고분자를 처음으로 합성한 공로로 주어졌는데, 그 응용분야는 대표적으로 (light-emitting diode or LED)가 있다. 1992년 Marcus는 (전자전이 or electron transfer) 에 대한 이론으로 노벨상을 수상하였다. 이 이론은 금속의 녹이 스는 과정은 물론이고 생명 유지에 가장 중요한 밑거름이라 할 (광합성) 과정에서 빛에 의해 일어나는 과정을 잘 설명하였다.

[4] d^5 tetrahedral complex인 $[FeCl_4]^-$ 이온에 관한 다음 물음에 답하시오. (총 20 점)

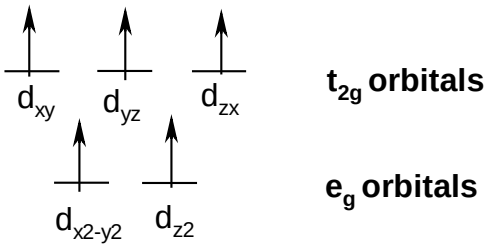
(a) 이온의 입체구조를 그리시오. (5 점)

정답:



(b) 철에 있는 3d orbital 들의 에너지 레벨 diagram 을 그리시오. (10 점)

정답:



(c) 이 착이온의 crystal field stabilization energy 를 구하시오. (5 점)

정답: 0

[5] Octahedral complex 에 관한 다음 기술 중 옳은 것에는 O 표, 부적절한 것에는 X 표를 하시오. (각 4 점 × 5 = 총 20 점)

(a) 같은 원소로 된 low-spin d^5octahedral complex는 high-spin d^5octahedral complex에 비하여 magnetic susceptibility가 작다.

정답: a) O

(b) 동일한 금속 이온에 대하여, 물 분자는 염소 이온에 비하여 약한 결합을 하는 리간드이다.

정답: b) X

(c) d^{10}complex와 high-spin d^5complex는 선명한 색을 띄지 않는다.

정답: c) O

(d) $Mo(CO)_6$에서 Mo 원자는 일산화탄소 분자에 d-orbital의 전자를 back-donation하기 때문에 이러한 back-donation을 안하는 Cl^- 리간드에 비하여 약한 리간드로 작용한다.

정답: d) X

(e) 3d 전이 금속 착화합물은 4d 전이 금속 착화합물에 비하여 대체로 Δ_o값이 작다.

정답: e) O

[6] 나노 화학에 관한 다음 기술 중에서 옳은 것은 O 표, 부적절한 것은 X 표를 하시오.

(각 5 점× 5 = 총 25 점)

(a) 20~50nm 직경 범위에 있는 CdSe 나노 입자의 fluorescence 는 입자의 크기가 작아질수록 blue-shift 된다. (즉, 파장이 짧아진다.)

정답: a) O

(b) 나노 입자를 제조할 수 있는 방법 중에서 "분쇄" 기법이 있는데 이것은 bottom-up 방법의 일종이다.

정답: b) X

(c) 반도체 나노 입자는 크기가 10nm~100nm 범위에서도 전기 전도도의 민감한 나노 효과(즉, 입자의 크기 변화에 따른 전기 전도도의 변화)를 보여주는데 비하여, 금속 나노 입자의 전기 전도도는 이 범위에서 거의 변화가 없다.

정답: c) O

(d) Self-assembly 기법은 10nm 이하 직경의 나노선(nanowire)를 만드는데 적합하지 않다.

정답: d) X

(e) 계면활성제를 이용하는 self-assembly process 는 bottom-up 기법으로 활용된다.

정답: e) O

[7] 지구환경 (기후 등)에서 **평형**과 **교란**에 대해 아는 것을 쓰시오. **(총5점)**

정답:

평형 – 지구탄생후 46억년에 걸친 변화속에서, 인간이 생긴 이후 그 변화는 변화요소들의 생성/소멸 비가 일정한 화학평형상태가 유지되었다.

교란 – 균형에 외부의 요인에 의해 지구의 자정능력 밖의 빠른 속도의 변화가 일어나면 인간이 적응할 수 없다. 예를 들어 성층권의 오존파괴, 대류권의 smog, 토양오염, 온실효과

[8] 물질이 빛과의 상호작용을 통해 상태전이를 일으켰다. 이때 이러한 물질의 상태를 정의하기 위해 필요한 물리적 요소들을 기술하시오. **(총15점)**

정답:

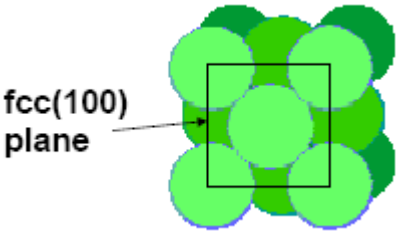
(1) 에너지 $E_{tot} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{el}$

(2) 자유도: 병진, 회전, 진동, 전자 자유도로의 분배

(3) 수명 (lifetime)

[9] 면심입방격자(face centered cubic) 구조를 갖는 금(Au) 결정을 X-선 회절을 이용하여

Au(100)면의 방향을 파악한 후에 다이아몬드톱을 이용하여 이상적인 Au(100)면이 표면에 되도록 정육면체 모양이 되도록 잘랐다. (총25점)



(a) Au 결정에서 뭉치(bulk) 및 (100) 표면 (surface)에 있는 한 Au 원자를 둘러싸고 있는 Au 원자들 중 최근접(nearest neighbor)하는 Au 원자들의 갯 수는 각각 얼마인가? Bulk에 있는 Au 원자들의 결합에너지에 상대적인 표면 Au 원자의 결합에너지(binding energy)를 예상하시오? (10점)

정답:

bulk 속 Au 원자의 최근접 원자 개수= 12

표면에 있는 Au 원자의 최근접 원자 개수 = 8

binding energy of surface Au atom = (2/3)x binding energy of bulk Au atom

(b) 강의에서 보여준 바와 같이 실제의 Au(100) 표면에 대한 STM image는 이상적인 fcc(100)의 구조와는 달리 변형된 표면 구조를 보인다. 이와 같은 고체 표면의 수평적 구조 변형을 무엇이라 하고(5점), 왜 그런 변형된 표면 구조를 갖는지 설명하시오(5점).

정답:

재배열(reconstruction)

[이완 (relaxation)은 수직적인 변형을 얘기하나 정답으로 맞게 함)]

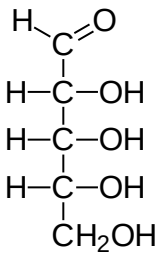
broken bond를 가지는 표면원자들의 에너지가 상대적으로 커서 에너지를 최소화는 구조로 변형.

(c) 정육면체모양의 Au 결정을 녹는점 (melting point)이상으로 가열하면 이 결정 모양은 어떻게 변화겠는가? 그 이유는? (5 점)

정답:

구 모양이 표면적이 최소화되는 모양으로 표면에너지(표면장력)가 최소화하는 구조임.

[10] D-ribose 의 곧은 사슬분자 형태는 아래와 같다. (총 10 점)

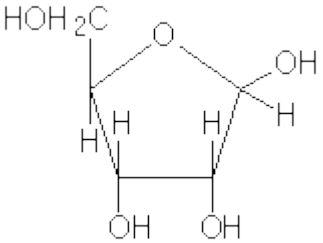


D-ribose 의 고리형(ring form)을 그려라. (5 점)

또한 몇 개의 키랄(chiral) 탄소가 존재하는지 기술하라. (5 점)

정답:

(해답)



The ring form of D-ribose has four asymmetric carbon atom.

[11] 유전자 암호(genetic code)는 코돈이라 부르는 3 염기서열로 이루어진 세트로 되어있다. 왜 2 개의 염기서열로는 단백질에서 흔히 발견되어지는 서로 다른 20 개의 아미노산을 code 화 시킬 수 없는가? (총 10 점)

정답:

DNA 염기는 4 가지가 존재한다. (A, G, C, T) 이중 2 개만 취하여 2 글자 단어로 만들 수 있는 가능한 경우의 수는 4^2=16 이므로 20 개의 서로 다른 아미노산을 만들 수 없다.

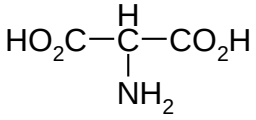
[12] 아래 물음에 답하시오. (총 10 점)

(a) Ala, Ala 및 Gly 에서 몇 개의 트리펩타이드가 가능할까? (5 점)

정답:

ala-ala-gly , ala-gly-ala , gly-ala-ala 3 펩타이드가 가능하다.

(b) 아미노말로산은 동맥경화증 플라그의 형성과 관계 있는 것으로 알려져 있고 그 구조는 다음과 같다.



이 아미노산은 친수성 혹은 소수성 아미노산 중 어느 것으로 분류되겠는가? (2 점)

그 까닭은? (3 점)

정답: 중성 pH 에서 대단히 큰 극성 (전하를 띤) R 기를 가지고 있으므로 친수성 아미노산이다.

[13] 다음 분자식을 가지는 화합물에 대한 질문에 답하시오. (총20점)

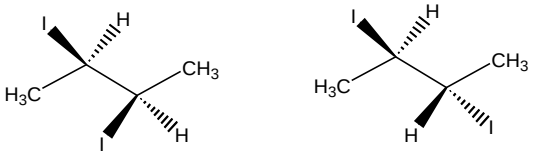
C_3H_7I, C_3H_5I, $C_4H_8I_2$, $C_4H_6I_2$, C_3H_8O

(a) 이성질체 (거울상 이성질체 포함)의 수가 가장 많은 화합물의 분자식은? (5점)

정답: $C_4H_6I_2$

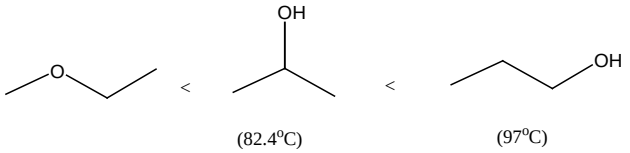
(b) diastereomer를 가지는 분자식을 쓰고 diastereomer의 구조를 그리시오. (10점)

정답: $C_4H_8I_2$



(c) C_3H_8O의 가능한 구조이성질체를 모두 그리고 이들을 끓는점 순서 (낮은것부터) 대로 나열하시오. (5점)

정답:



[14] 에스테르는 카복실산과 알코올로부터 다음과 같이 만들 수 있다. (총10점)

$$RCOOH + ROH \rightarrow RCOOR + H_2O$$

(a) 위 반응에서 생성되는 물(water)의 산소는 어느 반응물에서 온 것인가? (5점)

정답: RCOOH

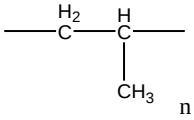
(b) 위 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매를 제시하시오. (5점)

정답:

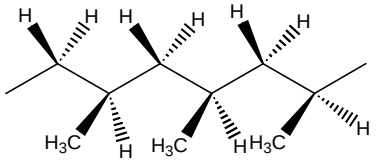
산(H^+), 염기도 가능

[15] 프로필렌 (propylene, CH_2=CH-CH_3)의 촉매에 의한 부가중합에 의해 얻을 수 있는 폴리프로필렌의 종류를 3 가지 이상 그리시오. (10점)

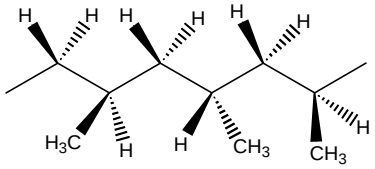
정답:

1) 

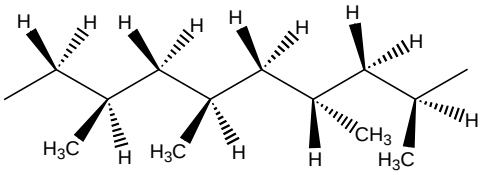
Head to tail structure

a. 

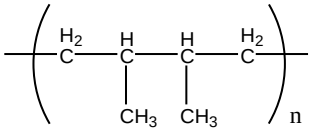
isotactic polypropylene

b. 

syndiotactic polypropylene

c. 

atatic polypropylene

2) 

Head to Head & Tail to Tail structure

a,b,c Isotactic, syndiotatic, atatic