

General Chemistry I

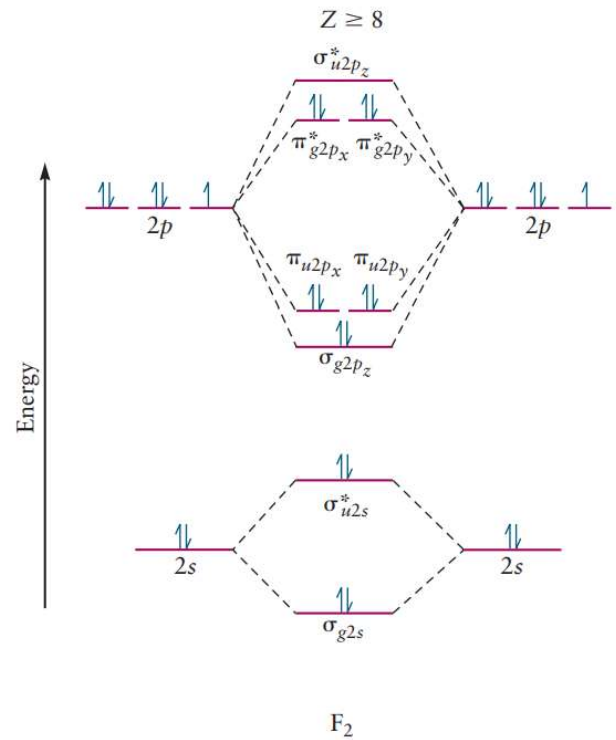
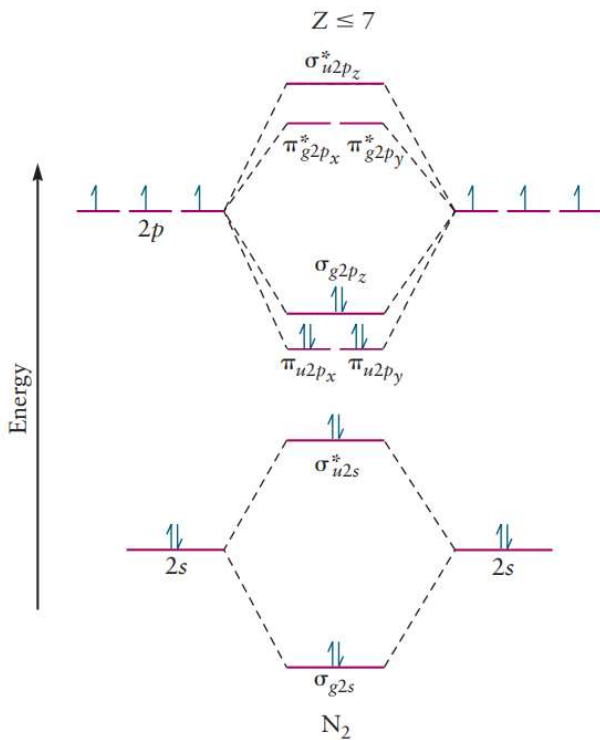
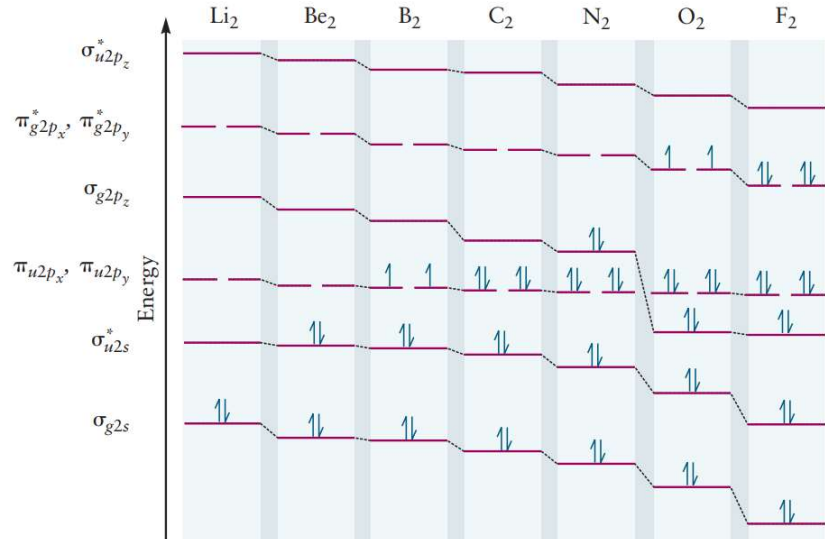
단원	Ch 6. Quantum Mechanics and Molecular Structure
학습 주제	Heteronucleic Diatomic Molecules and SALC

▷ 바로 앞 차시에서 공부했었던 1주기랑 구축 원리가 크게 다르지 않음. 다만, 2주기의 경우 구형 대칭성이 아닌 p -오비탈이 등장하기 때문에 방향에 대한 고려가 좀 더 필요하기는 함.

1. 2주기 : Li_2 에서 N_2 는 에너지가 역순!

: 설명하라.

FIGURE 6.17 Energy levels for the homonuclear diatomics Li_2 through F_2 . Notice how the highest occupied level changes with the number of valence electrons. Notice especially the change between N_2 and O_2 .



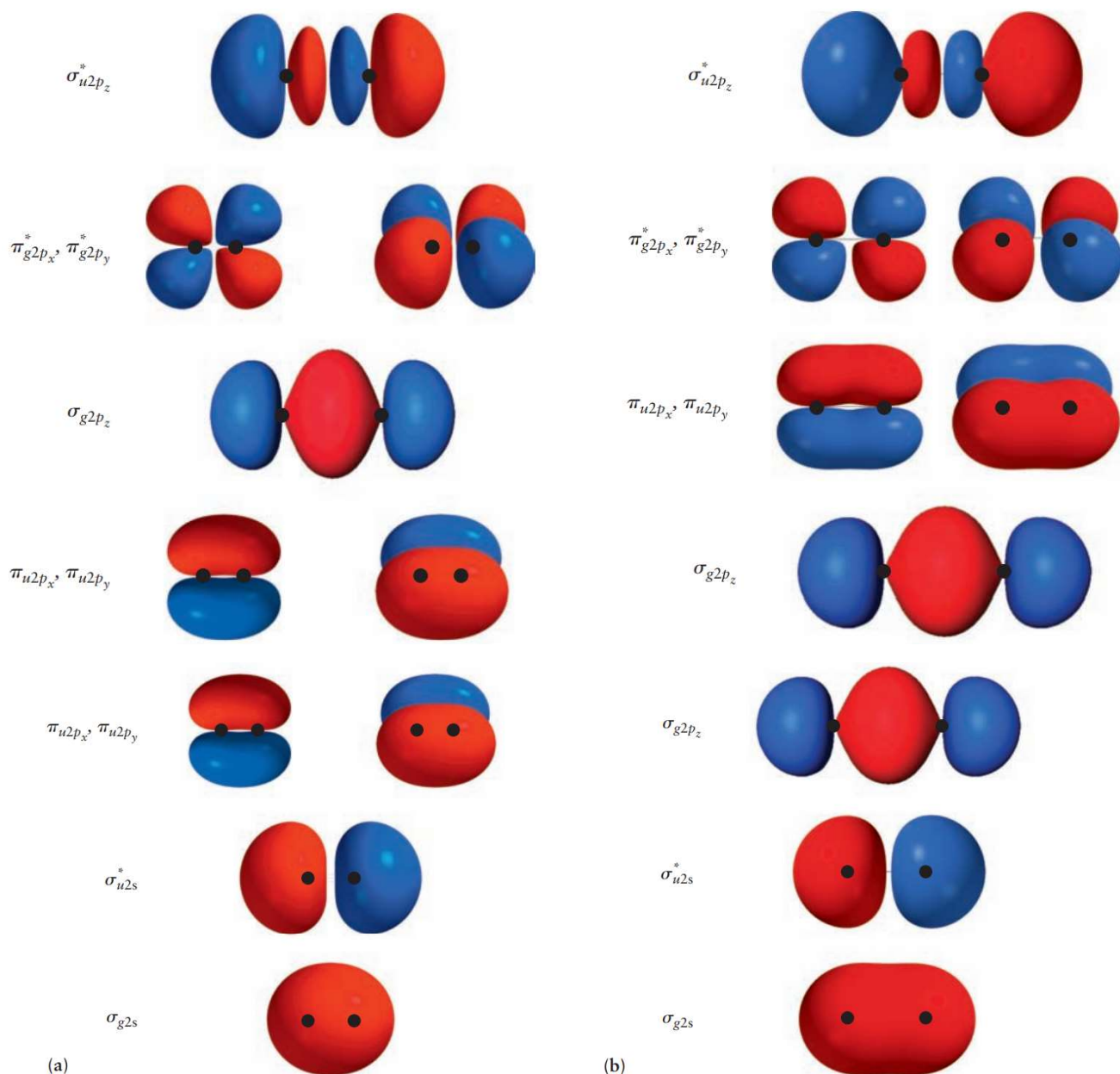


FIGURE 6.18 Correlation diagrams and molecular orbitals for second-period diatomic molecules. The black dots represent the positions of the nuclei in the x - z plane. The isosurfaces shown enclose the nuclei in some cases and it may be difficult to visualize the curved nodal surfaces that surround the nuclei in these cases, such as the $\sigma_{u2p_z}^*$ orbitals. (a) Correlation diagram and molecular orbitals calculated for N_2 . (b) Correlation diagram and molecular orbitals calculated for F_2 . (Courtesy of Mr. Hatem Helal and Professor William A. Goddard III, California Institute of Technology, and Dr. Kelly P. Gaither, University of Texas at Austin.)

LCAO-MO

- MO들을 생성하기 위해 에너지 준위가 비슷한 AO끼리 선형 조합
 ▷ 사용된 AO의 수 = 생성된 MO의 전체 수
- MO들은 가장 낮은 에너지부터 순서대로 배열
- 전자 배치 : Aufbau, Pauli, Hund
- 홀전자 (있으면) 상자기성 (없으면) 반자기성

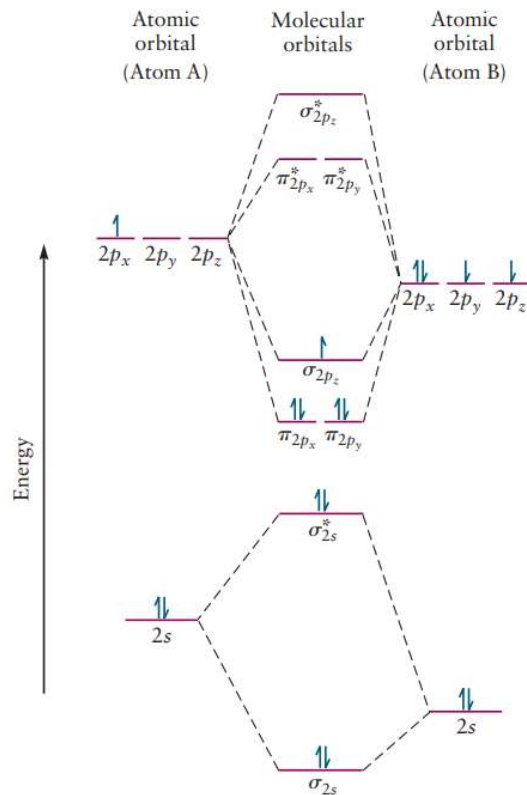
(예제) 동종핵 이원자 분자에 대하여 $H_2 \sim F_2$ 의 전자 배치를 MOT에 따라 그리시오.

2 Heteronuclear Diatomic Molecules

▷ gerade, ungerade 구분 의미가 없음! (어차피 크기가 다르다)

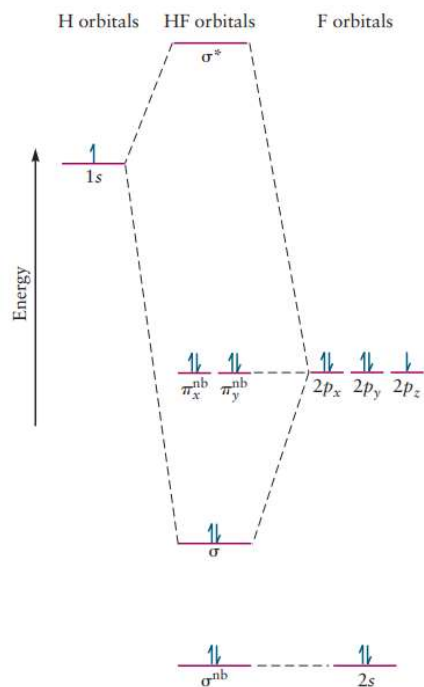
- 전기음성도가 얼추 비슷한 경우

FIGURE 6.21 Correlation diagram for heteronuclear diatomic molecules, AB. The atomic orbitals for the more electronegative atom (B) are displaced downward because they have lower energies than those for A. The orbital filling shown is that for (boron monoxide) BO.



2. 전기음성도의 차이가 심한 경우

FIGURE 6.24 Correlation diagram for HF. The $2s$, $2p_x$, and $2p_y$ atomic orbitals of fluorine do not mix with the $1s$ atomic orbital of hydrogen, and therefore remain nonbonding.



- ① 비결합성 오비탈(non-bonding orbital) : 결합 차수에 영향을 주지 않는다
 - 비결합성 오비탈은 에너지 준위가 동일하게 형성됨
 - orbital^{nb}로 표기
- ② 에너지가 큰 차이가 나는 오비탈은 서로 interact하지 않아 non-bonding 오비탈을 형성한다.

Photoelectron Spectroscopy(=PES)

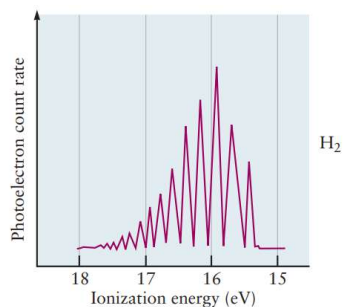


FIGURE C6.1 The photoelectron spectrum of H_2 shows a series of peaks corresponding to vibrational excitation of H_2^+ .

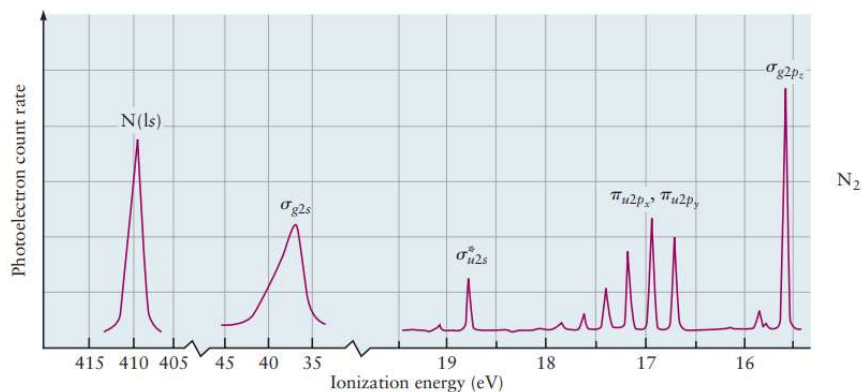


FIGURE C6.2 The photoelectron spectrum for N_2 shows the valence electrons in the occupied molecular orbitals and the $N(1s)$ core electrons.

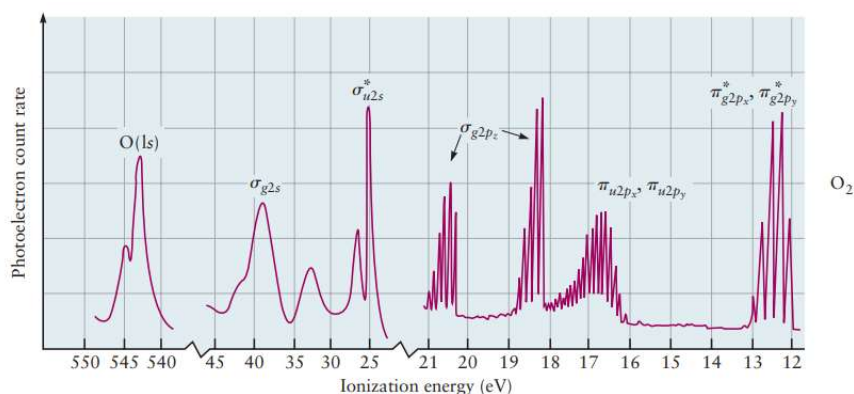


FIGURE C6.3 The photoelectron spectrum for O_2 shows valence electrons in the occupied molecular orbitals and the $O(1s)$ core electrons.

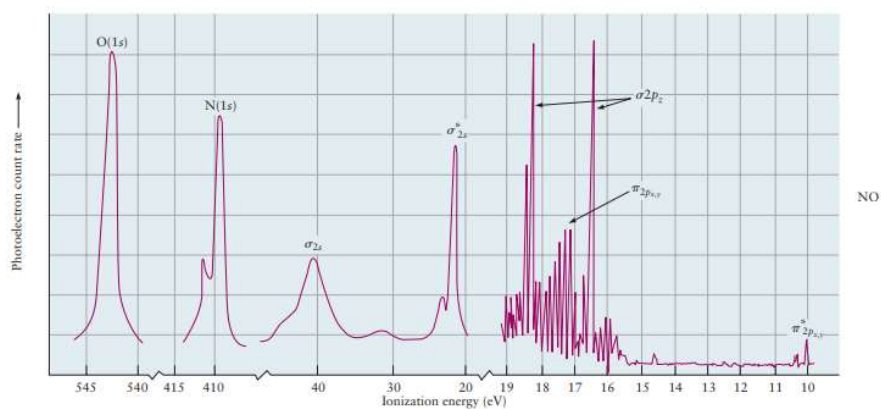
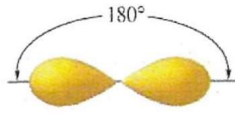
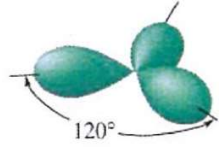
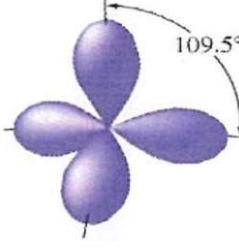
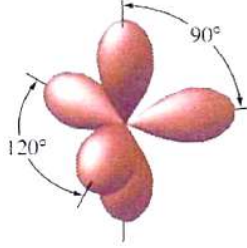
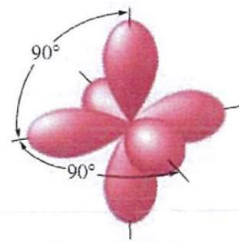


FIGURE C6.4 The photoelectron spectrum for NO .

1 Orbital Hybridization for Polyatomic Molecules

1. summary

hybrid	orbitals	LCAO	picture
sp hybridization	s, p_z	$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$ $h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$	
sp^2 hybridization	s, p	$h_1 = s + \sqrt{2}p_y$ $h_2 = s + \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y$ $h_3 = s - \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y$	
sp^3 hybridization	s, p	$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$ $h_2 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$ $h_3 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$ $h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$	
sp^3d hybridization	s, p, d_{z^2}	$h_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$ $h_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}(s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y)$ $h_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}(s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y)$ $h_4 = \sqrt{\frac{1}{2}}(p_z + d_{z^2})$ $h_5 = \sqrt{\frac{1}{2}}(p_z - d_{z^2})$	
sp^3d^2 hybridization	$s, p, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$h_1 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_x + \sqrt{\frac{1}{4}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2}$ $h_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_x + \sqrt{\frac{1}{4}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2}$ $h_3 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y - \sqrt{\frac{1}{4}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2}$ $h_4 = \sqrt{\frac{1}{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y - \sqrt{\frac{1}{4}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2}$ $h_5 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{z^2}$ $h_6 = \sqrt{\frac{1}{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{z^2}$	

2. Hybridization and multiple bonds in organic carbon compounds

① multiple bond의 경우 π -bonding이 작용한다.

- double bond의 경우 1개의 σ -bond와 1개의 π -bond로 형성된다.
- triple bond의 경우 1개의 σ -bond와 2개의 π -bond로 형성된다.

② bond의 s -character와 π -character

: s -character가 증가할수록 hybridization orbital은 electronegative하게 변한다.

▷ 전자를 잘 끌어당길 수 있다. $\therefore s$ -orbital은 p -궤도함수에 비해 penetration이 잘된다.

$\therefore s$ -orbital이 negative charge를 잘 stabilization시킨다.

molecular formula	structural formula	hybrid	s-character	carboanion의 stability	acidity
C_2H_6		sp^3	25%	낮다	낮다
C_2H_4		sp^2	33%		
C_2H_2		sp	50%	높다	높다

② Predicting Molecular Structures and Shapes

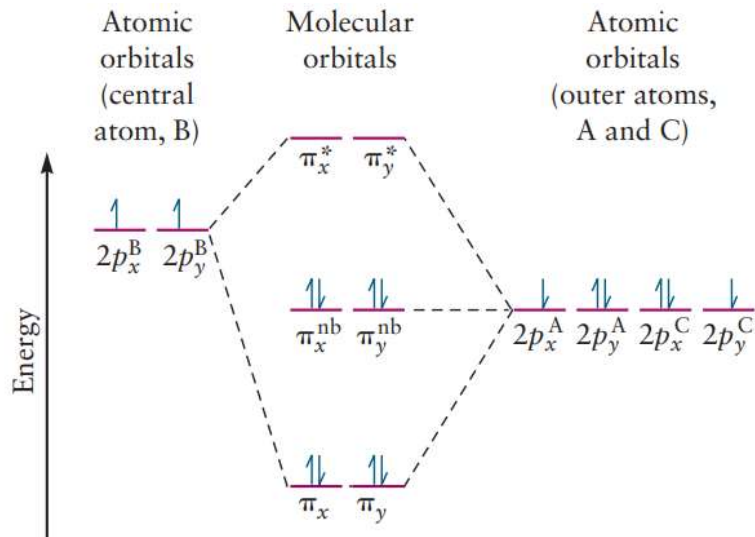
VSEPR				Hybridization			
ECC	Bonding Pair	Lone Pair	Electron Distribution Electron geometry domain	Atomic orbitals	Type of Hybridization	Number of Hybrid orbitals	Shape/Geometry
2	2	0	linear	s, p	sp	2	linear
3	3	0	Trigonal planar	s, p, p	sp²	3	Trigonal planar
	2	1	Trigonal planar	s, p, p	sp²	3	Bend V shape
4	4	0	Tetrahedral	s, p, p, p	sp³	4	Tetrahedral
	3	1	Tetrahedral	s, p, p, p	sp³	4	Trigonal pyramidal
	2	2	Tetrahedral	s, p, p, p	sp³	4	Bend V shape
5	5	0	Trigonal Bipyramidal	s, p, p, p, d	dsp³	5	Trigonal Bipyramidal
	4	1	Trigonal Bipyramidal	s, p, p, p, d	dsp³	5	Seesaw
	3	2	Trigonal Bipyramidal	s, p, p, p, d	dsp³	5	T shape
	2	3	Trigonal Bipyramidal	s, p, p, p, d	dsp³	5	Linear
6	6	0	Octahedral	s, p, p, p, d, d	d²sp³	6	Octahedral
	5	1	Octahedral	s, p, p, p, d, d	d²sp³	6	Square pyramidal
	4	2	Octahedral	s, p, p, p, d, d	d²sp³	6	Square planar

예제 하이드라진은 로켓 연료에 사용되는 잠재적 폭발성 기체이다. 원소 분석은 그 질량퍼센트 구성이 87.419% 질소와 12.581% 수소라는 것을 보여준다. 하이드라진의 밀도는 1atm 압력과 25℃에서 13.1g L^{-1} 이다. (1) 하이드라진의 분자식을 구하시오. (2) VSEPR 이론을 사용하여 그 Lewis 구조를 그리고, 하이드라진의 입체 구조를 예측하시오. (3) 질소 원자들의 혼성화는 무엇인가?

③ Using the LCAO and VBT together

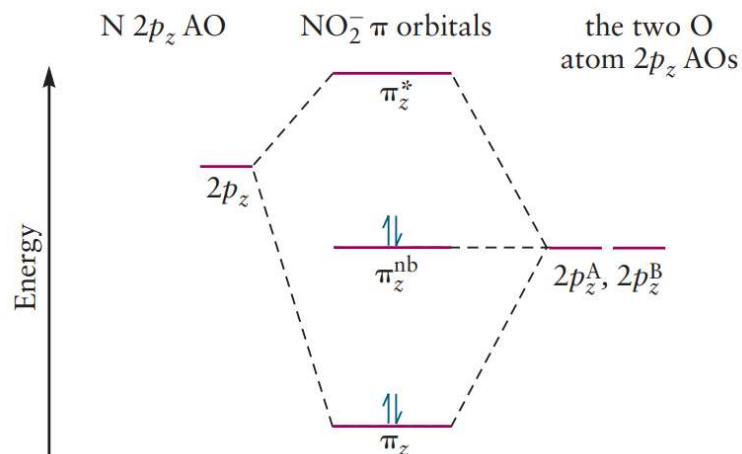
1. Linear triatomic nonhydrides

σ -bond는 z 축으로 orient된 σ -전자들 간의 형성, π -전자는 나머지 방위에서 MO를 따른다.



2. nonlinear triatomic molecules

2개의 방위 x, y 방향으로 σ -bond 형성되고, z 축의 전자들로 π -bond 형성



(ex) BeH₂

상관 도표	LCAO-MO		MO 모형	
<p>○바닥 상태 전자 배치: $(\sigma_s)^2(\sigma_p)^2$ \Rightarrow Be-H에 대한 BO = 1</p>	σ_s	$\sigma_s = C_1 2s + C_2 (1s^A + 1s^B)$	결합	
	σ_p	$\sigma_p = C_5 2p_z + C_6 (1s^A - 1s^B)$	결합	
	π_x^{nb}, π_y^{nb}	$2p_x, 2p_y$	비결합	
	σ_s^*	$\sigma_s^* = C_3 2s - C_4 (1s^A + 1s^B)$	반결합	
	σ_p^*	$\sigma_p^* = C_7 2p_z - C_8 (1s^A - 1s^B)$	반결합	

(ex) CO₂

상관 도표	LCAO-MO	MO 모형	
	$\sigma_s = C_1 2s + C_2 (2p_x^A + 2p_x^B)$ $\sigma_s^* = C_3 2s - C_4 (2p_x^A + 2p_x^B)$		
	$\sigma_p = C_5 2p_z + C_6 (2p_x^A - 2p_x^B)$ $\sigma_p^* = C_7 2p_z - C_8 (2p_x^A - 2p_x^B)$		
	$\pi_x = C_9 2p_x + C_{10} (2p_y^A + 2p_y^B)$ $\pi_x^* = C_{11} 2p_x - C_{12} (2p_y^A + 2p_y^B)$		
	$\pi_y = C_{13} 2p_y + C_{14} (2p_x^A + 2p_x^B)$ $\pi_y^* = C_{15} 2p_y - C_{16} (2p_x^A + 2p_x^B)$		
	$\pi_x^{nb} = C_{17} (2p_x^A - 2p_x^B)$ $\pi_y^{nb} = C_{18} (2p_y^A - 2p_y^B)$		

▷ SALC로 설명

- ① b_{2g} , b_{3g} 의 경우 적합한 symmetry를 가지고 combination할 orbital이 C의 atomic orbital 중에 없어서 nonbonding orbital을 형성
- ② s orbital의 경우에는 energy 차이로 인해 nonbonding orbital 형성

4] 근데 애초에 이걸 SALC 안 쓰고 설명 가능?

1. Symmetry Adapted Linear Combination

- ① 분자의 점군을 결정하라. (선형 분자의 경우 D_{2h} 와 C_{2v} 를 $D_{\infty h}$ 와 $C_{\infty v}$ 대신 사용하라.)
- ② x, y, z 축을 배당하라.
 - 선형 분자의 경우 z 축을 결합축으로 사용하고, 비선형 분자의 경우 x, y 축을 사용하라.
- ③ 가약 표현을 찾아라. (각 오비탈의 방위는 다른 것으로 지정..)
- 진동모드에 대해 위치가 바뀌면 0, 바뀌지 않으면 1, 부호만 반대면 -1
- ④ 군론 오비탈의 가약 표현을 결정 - SALC
- ⑤ AO에서 동일한 symmetry를 갖는 AO를 찾는다 - 중심 원자
- ⑥ ⑤에서 찾은 AO 중에서 group orbital과 비슷한 energy를 갖는 애들과 상호작용(interact)
 - ▷ 상관 도표(correlation diagram 작성)

2. 세부적인 작성

① character table에서 숫자의 의미

Character	Significance
1	The orbital is unchanged
-1	The orbital changes sign
0	The orbitals undergoes a more complicated change, or is the sum of changes of degenerate orbitals

② 가약 표현의 의미(C_{2v})

대칭성	의미
A	이중 회전 대칭 조작에 대해서 함수가 대칭성을 유지한다. (부호가 바뀌지 않는다.)
B	이중 회전 대칭 조작에 대해서 함수가 대칭이지 않다. (부호가 바뀐다.)
1	주축 수직 평면 반사 대칭 조작에 대해서 대칭성을 유지한다. (부호가 바뀌지 않는다.)
2	주축 수직 평면 반사 대칭 조작에 대해서 대칭이지 않다. (부호가 바뀐다.)

1, 2에 대한 표기로 성에 안찬다면야

대칭성	의미
1	z 축에 대한 회전성
2	y 축에 대한 회전성
3	x 축에 대한 회전성..

③ 에너지 표현

축퇴도	표현	의미
1	A, B	앞서 언급한 표현의 대칭성과 동일
2	E	에너지가 같은 2개의 오비탈이 존재한다.
3	T	에너지가 같은 3개의 오비탈이 존재한다.

E(군궤도함수)와 항등 조작(E)의 표기를 주의하자!!

(ex) FHF^-

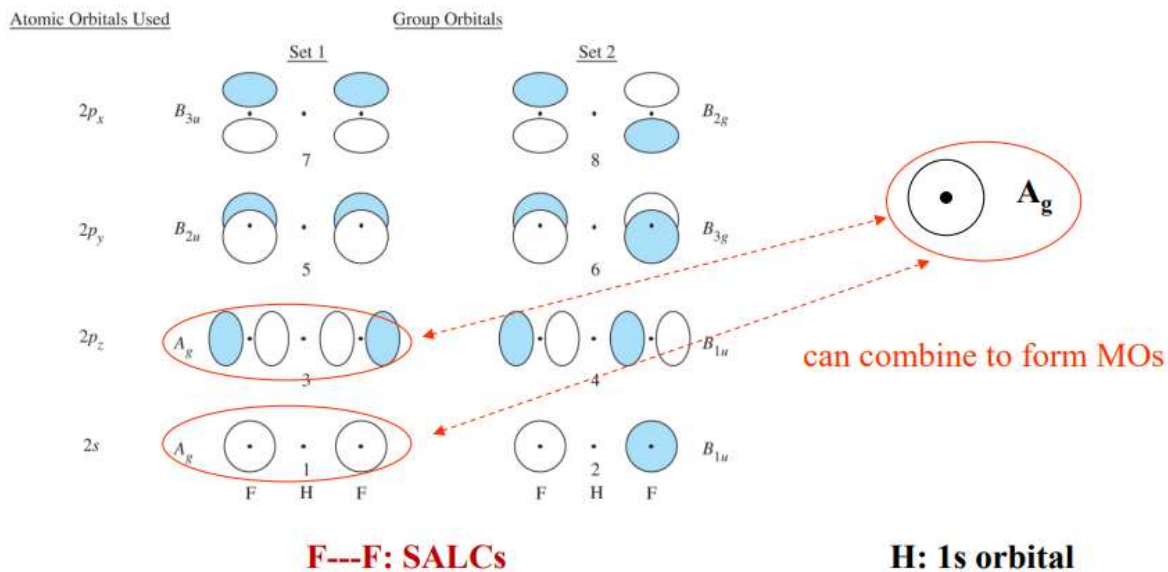
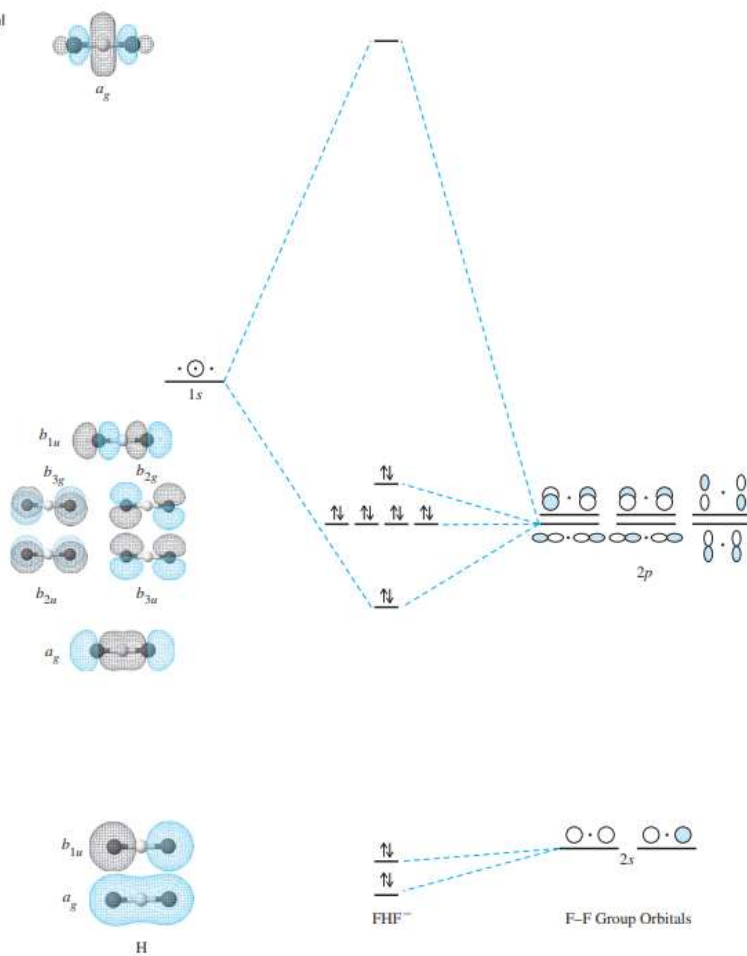
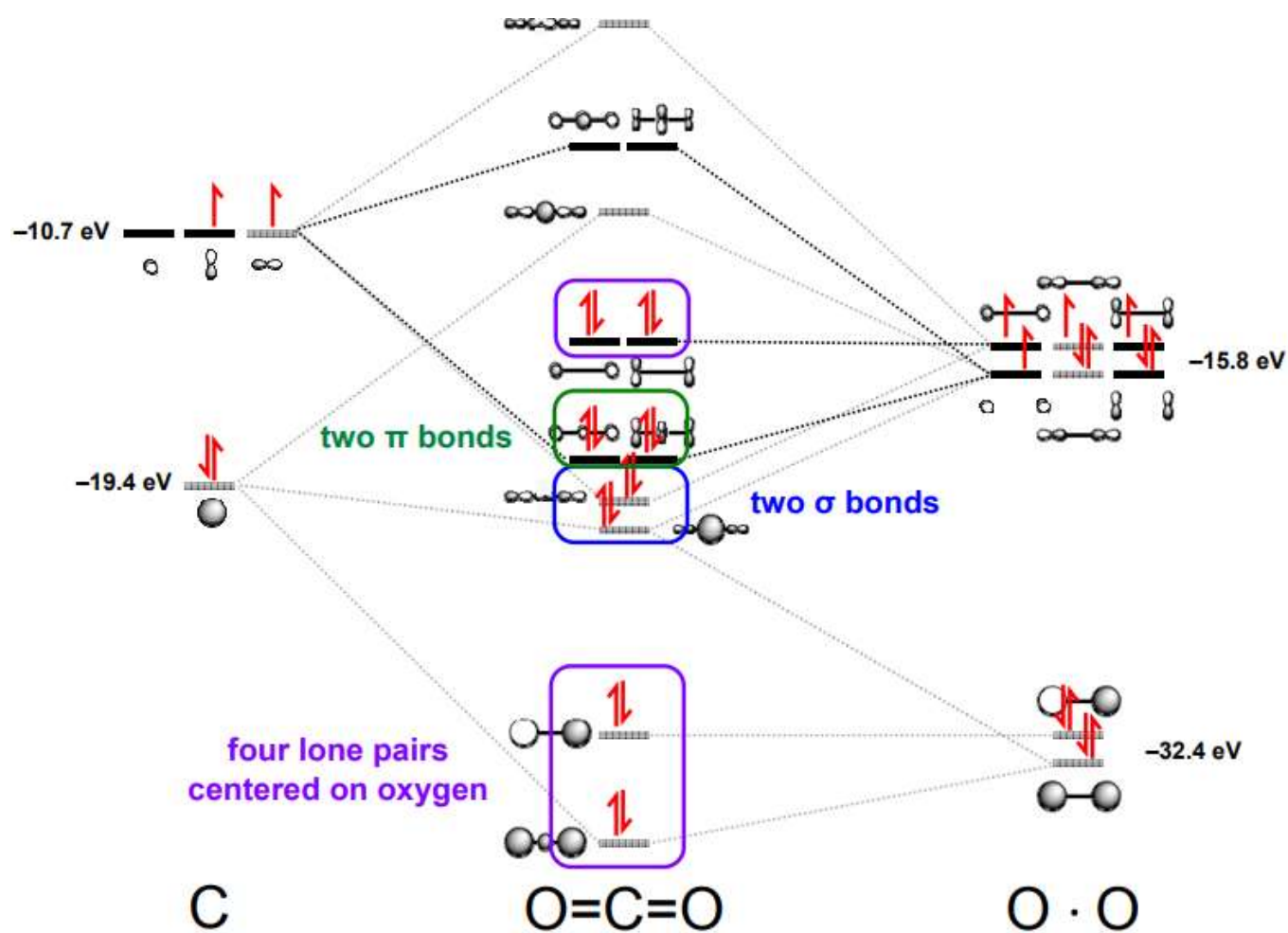
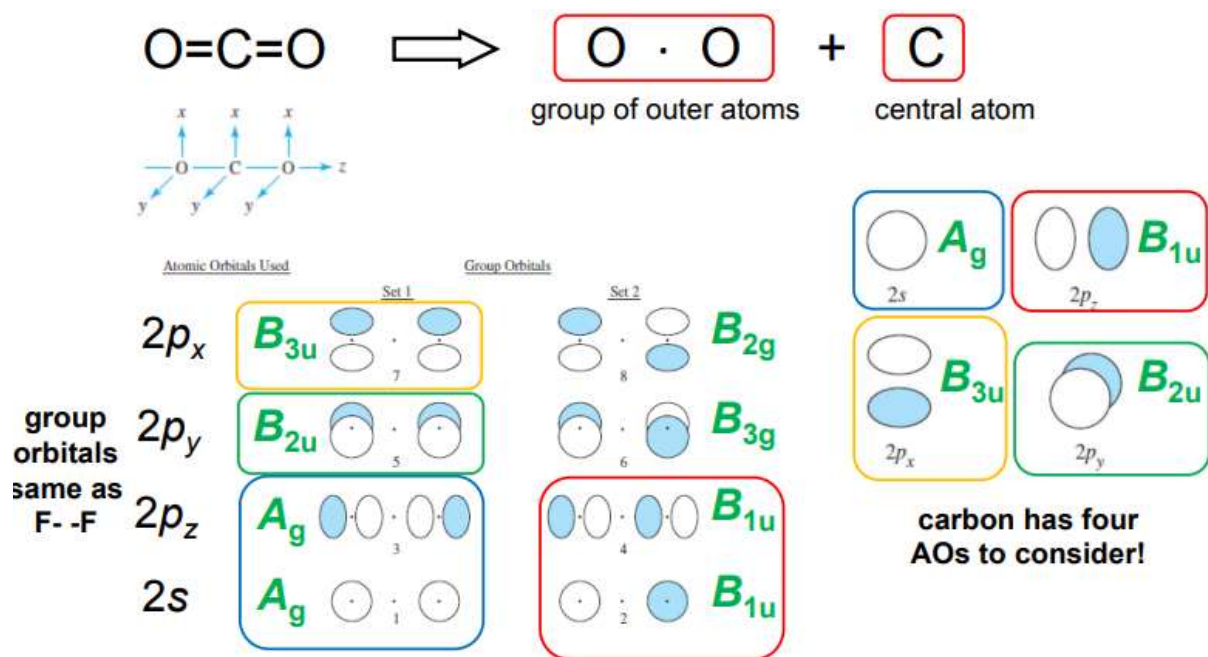


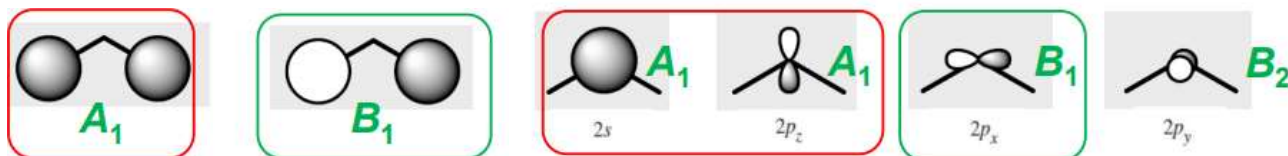
FIGURE 5.17 Molecular Orbital Diagram of FHF^- .



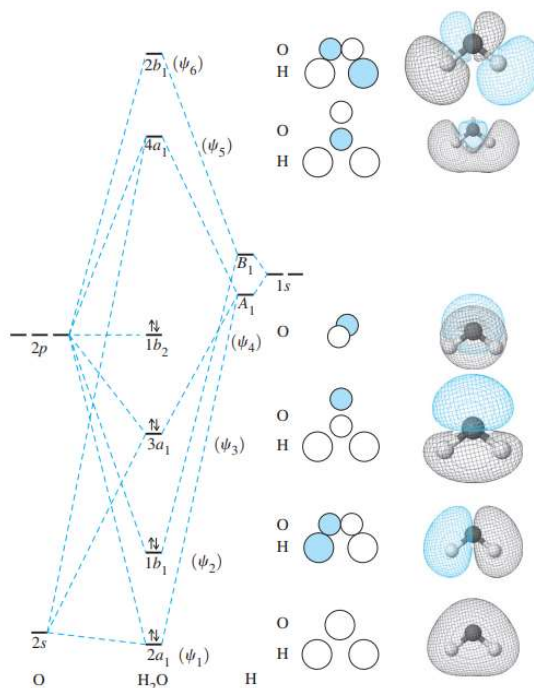
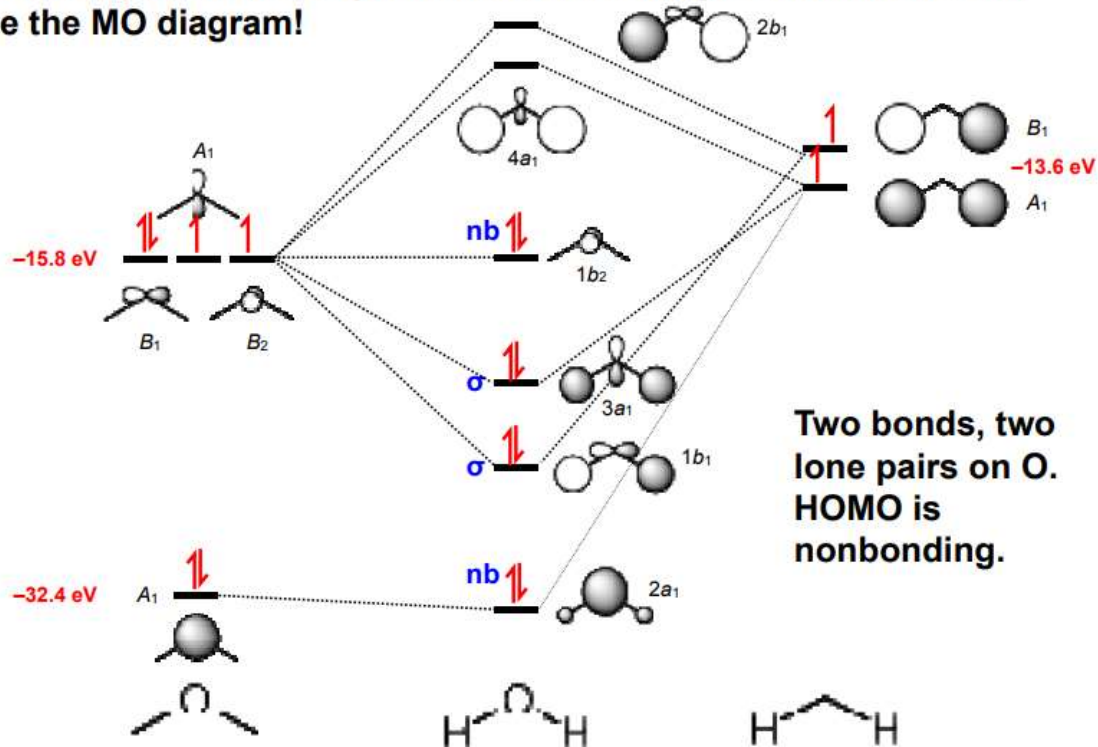
(ex) CO₂



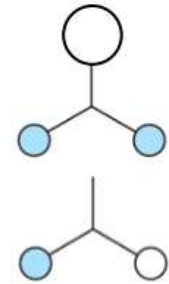
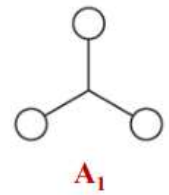
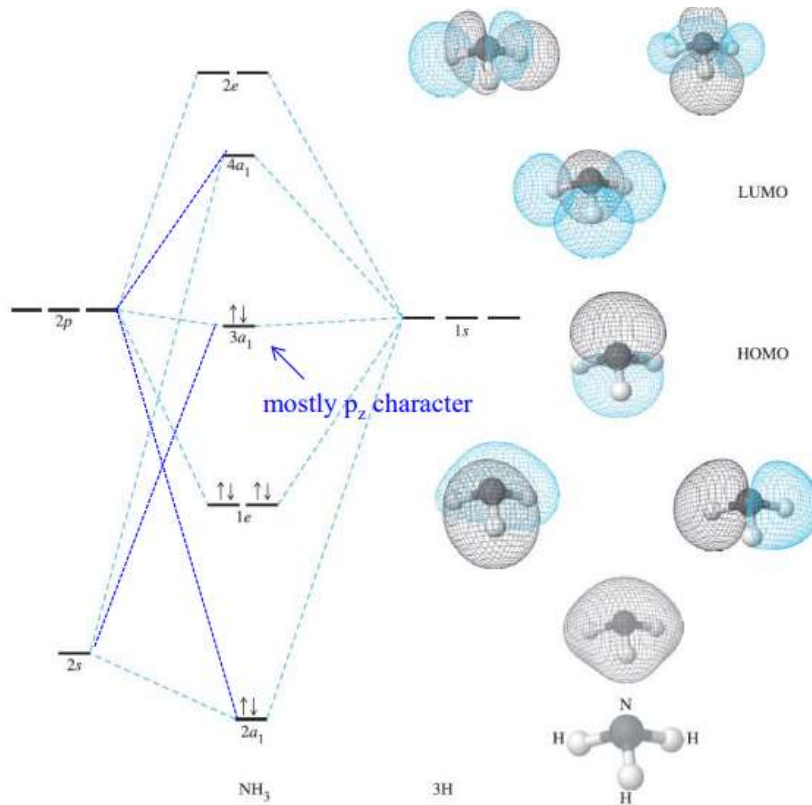
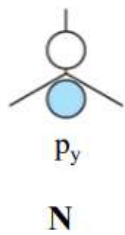
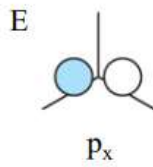
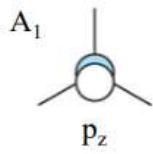
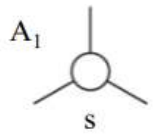
(ex) H_2O



With the orbital shapes, symmetries, and energies in hand we can make the MO diagram!



(ex) NH_3



3H SALCs

▷ p_z orbital은 nonbonding으로 빠지고, 거의 p_z character를 갖는 orbital을 형성