

General Chemistry I

단원	Ch 3. Atomic Models and Classical Models of Chemical Bonding
학습 주제	Chemical Bonding and Structure

1 Representation of Molecules

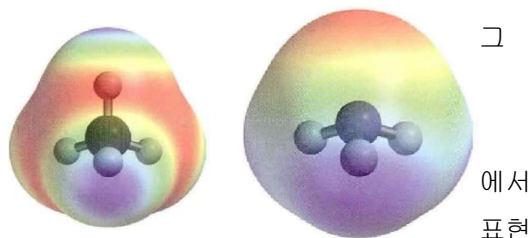
1. Representation of Molecules

① condensed structural formula : atom 간 chemical bonding과 종류를 표현

② elpot 구조

: 작은 positive charge의 "test charge"가 공간채움모형의 표면 test charge가 겪게 되는 electric potential energy를 색으로

③ isomer : molecular formula는 같지만 molecular structure가 다른 compound



2 The Periodic Table

1. Periodicity

(1) element들의 chemical property는 atomic number(Z)의 function으로 나타난다.

▷ 이러한 발견들을 요약하여 periodic law를 만들었다.

(2) periodic table의 요소

- ① group : 수직으로 배열, chemical property가 비슷
- ② period : 수평으로 배열, electron shell(atomic shell)의 수가 달라진다.

(3) periodic table에서 element의 classification

- ① representative element(main-group element)
- ② transition metal element
- ③ lanthanide
- ④ actinide

2. survey of physical and chemical properties : the representative elements

① metals vs nonmetals : metallic luster, electricity/heat inductance, malleability..
semimetals : metallic property를 띠기도 하지만, 그렇지 않기도 함.

- ② Group I : alkali metals
- ③ Group VI : charcogen elements
- ④ Group VII : halogen elements
- ⑤ Group VIII : nobel gases
- ③ by electric inductance..

- conductor
- semiconductor
- insulator

<http://chemistry.about.com>
 ©2012 Todd Helmenstine
 About Chemistry

1A 1 H 1.00794																	2A 2 He 4.002602	
3 Li 6.941	4 Be 9.012182																	
11 Na 22.989769	12 Mg 24.3050	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	3A 13 Al 26.9815386	4A 14 Si 28.0855	5A 15 P 30.973762	6A 16 S 32.065	7A 17 Cl 35.453	8A 18 Ar 39.948		
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955912	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938045	26 Fe 55.845	27 Co 58.933195	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.92160	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.796	
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.90447	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.9054519	56 Ba 137.327	Lanthanides		72 Hf 178.49	73 Ta 180.94788	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.222	78 Pt 195.084	79 Au 196.966569	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98040	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	Actinides		104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]	112 Cn [285]	113 Uut [284]	114 Fl [289]	115 Uup [288]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]
Lanthanides		57 La 138.90547	58 Ce 140.116	59 Pr 140.90768	60 Nd 144.242	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92535	66 Dy 162.500	67 Ho 164.93033	68 Er 167.259	69 Tm 168.93421	70 Yb 173.054	71 Lu 174.9668		
Actinides		89 Ac [227]	90 Th 232.0375	91 Pa 231.03689	92 U 238.02891	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]		

③ Forces and Potential Energy in Atoms

1. coulomb's force and field

① force : $F(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$ ② field : $V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$

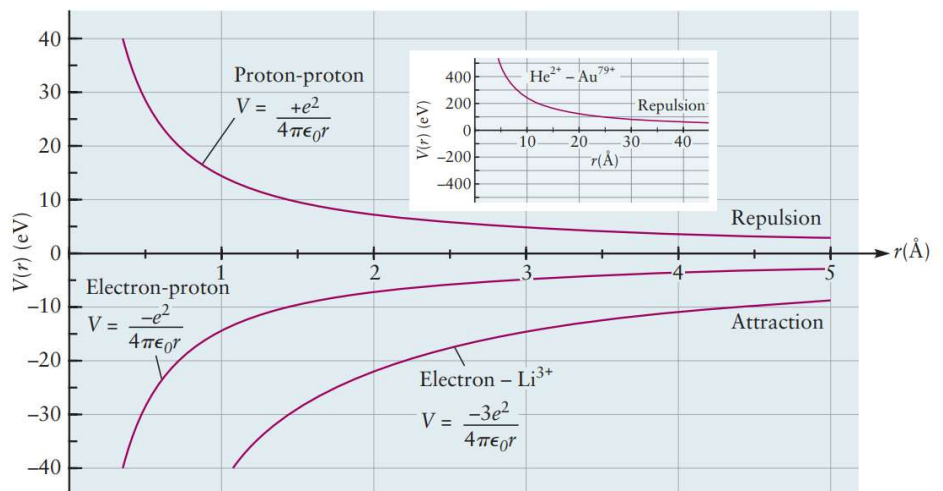
2. the potential energy curve

① atom은 electrically neutral, nucleus은 $+Ze$, electron은 $-e$

$\therefore V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \triangleright$ 미분(+ 부호 규약) $\triangleright F(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$

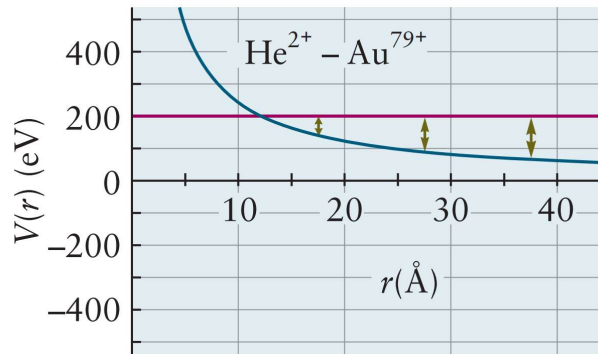
② potential energy curve

FIGURE 3.6 Potential energy curves for pairs of charged particles interacting according to Coulomb's law.



- $V(r) > 0$ 인 경우 : same-charge interaction(repulsion)
- $V(r) < 0$ 인 경우 : different-charge interaction(attraction)

③ turning point



[Figure 3.8] Potential energy curve for He^{2+} ions interacting with Au^{79+} ions. The initial kinetic energy of the alpha particles is 200 eV. The vertical arrows represent their decreasing kinetic energy as the alpha particles are slowed by repulsive force.

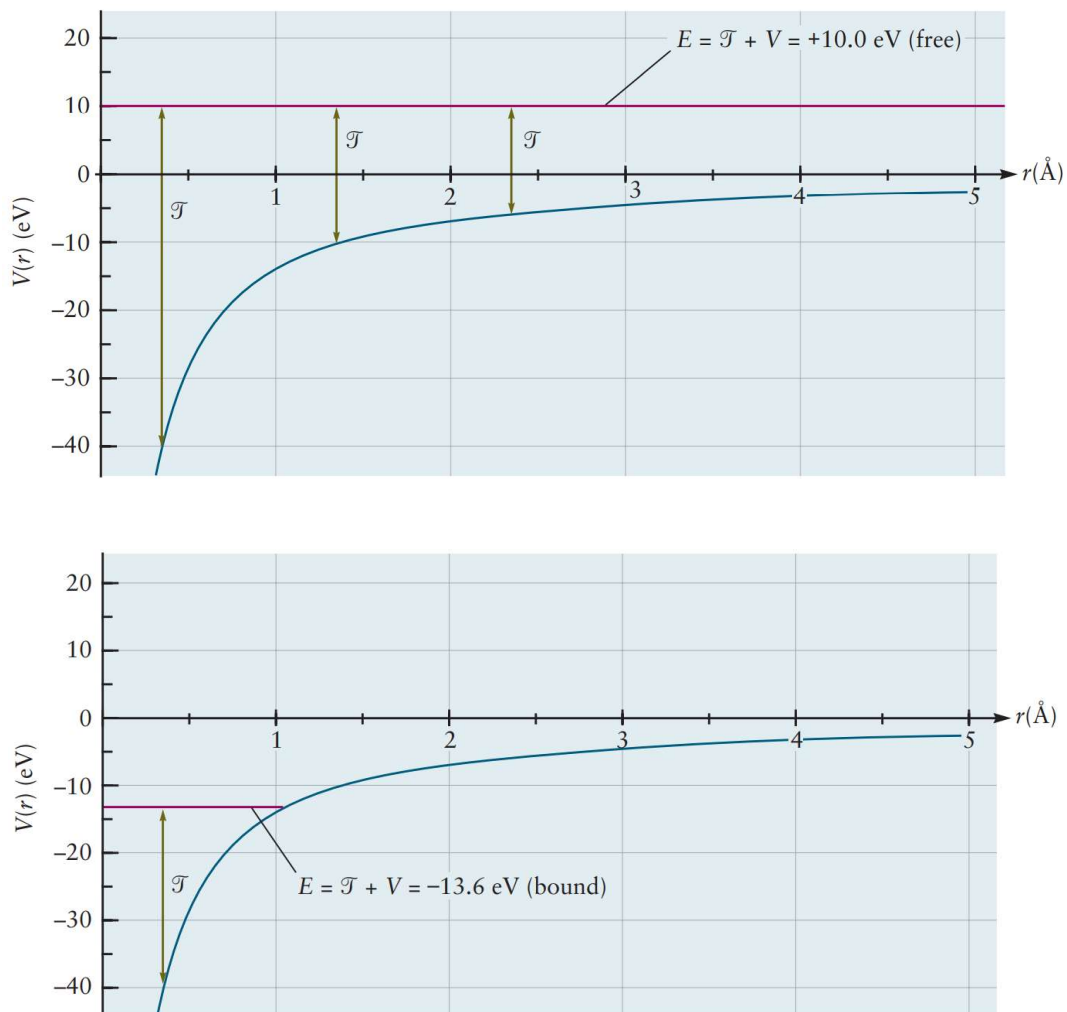


FIGURE 3.9 Potential energy, total energy, and kinetic energy for interaction of an electron with a proton. When the total energy is fixed, the kinetic energy at each point is represented by a vertical arrow from the potential energy curve to the value of the total energy shown by the red horizontal line. (a) If the potential energy is 0 at large r , a total energy $E > 0$ corresponds to unbound motion, characterized by significant kinetic energy at all positions. (b) Total energy $E < 0$ corresponds to bound motion where the electron is confined to distances smaller than the point at which the potential energy equals the total energy.

tial and total energy are equal and the kinetic energy is 0.

$$E = V + K$$

㉔ $E > 0$ 인 경우 : $K > 0$ always ▷ 자유 입자

㉕ $E < 0$ 인 경우 : 교차점 이후로는 $K < 0$ ▷ 존재 x

∴ 교차점까지만 존재, turning point에서 $V = E$ (trapped within a potential)

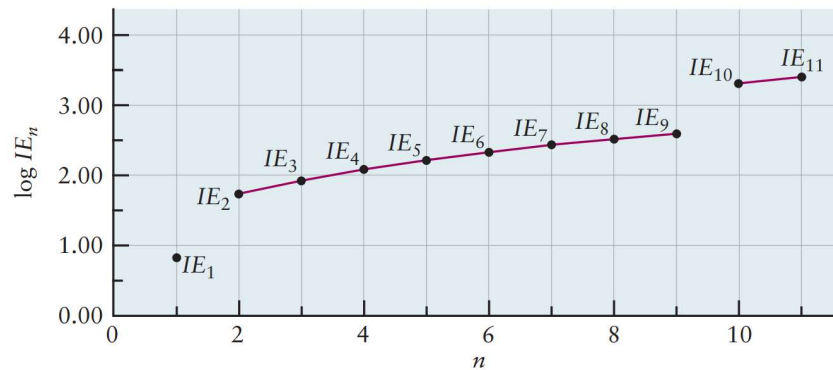
[Example 3.2] Calculate the turning point of an alpha particle($Z=2$) directed with initial kinetic energy of 2.0MeV, if the trajectory of the alpha particle was headed directly toward a single gold nucleus ($Z=79$) (the nuclei in the gold foil in Rutherford's experiment). How close could the alpha particle in Rutherford's experiment get to the center of the gold nucleus?

[Example 3.3] Assume that a hydrogen atom has bound state energy $E = -13.6 \text{ eV}$. Calculate the maximum distance r_{max} of the electron from the nucleus allowed by Newtonian mechanics.

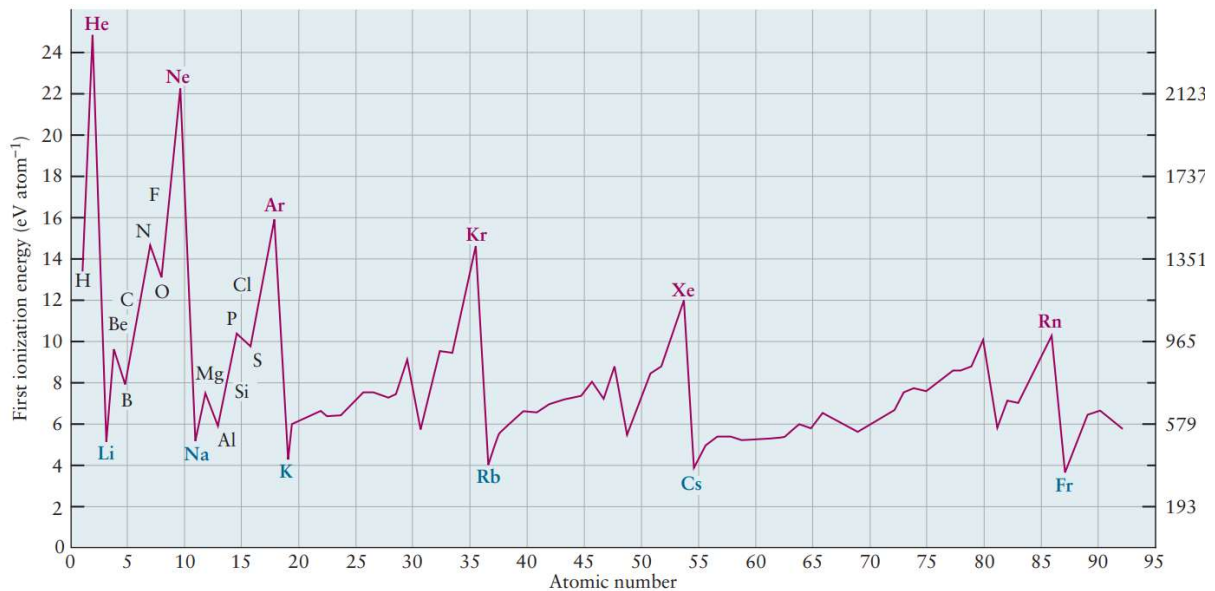
④ Ionization Energies, the Shell Model of the Atom, and Shielding

1. Ionization energy(IE)

- ① ionization energy(IE1) : gas 상의 neutral한 atom에서 하나의 electron을 떼어내는 데 필요한 최소 energy
- ② IE의 properties
 - IE는 양의 값을 갖는다.
 - IE가 커질수록 electron의 배치가 매우 stable함을 의미한다.
- ③ successive ionization energy
 - successive ionization energy는 전체적으로 IE1에서 n 칸 밀린 형태를 갖는다.
 - successive ionization energy가 폭증하는 경우 기존의 valence shell에 있던 electron이 모두 제거되어 inner shell이 새로운 valence shell이 된 것이다.
 - inner core의 electron을 제거하는 과정에서 atomic number가 더 커질수록 electron은 nucleus에 강하게 restrain되어 있다.



2. ionization as the periodicity of elements



- ① 동일한 period에서 IE는 전체적으로 증가하는 경향성을 갖는다.
(예외) 2주기에서 Be-B, N-O
- ② 동일한 group에서 IE는 전체적으로 감소하는 경향성을 갖는다.

5 Electron Affinity

1. the definition of electron affinity

- ① electron affinity(EA) : gas state의 anion 1mol에서 전자 1mol을 방출할 때 필요한 에너지
 - $X^-(g) \rightarrow X(g) + e^-$ 에서 ΔE 가 electron affinity
- ② electron attachment enthalpy : gas state의 atom 1mol에서 전자 1mol을 첨가할 때 필요한 에너지
 - $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$ 에서 ΔE 가 electron affinity의 음수(-EA)

2. the periodicities of electron affinity - second period → 음수인 경우?

- ① Be : 높은 에너지 준위의 2p 오비탈을 점유해야 하기에 affinity가 심하게 음수이다.
- ② N : hund 규칙을 깨트리는 방향으로 진행되기에 affinity가 심하게 감소한다.
- ③ noble gases : 가장 안정한 전자 배치(extended octet)이기에 배치가 깨지면서 affinity가 음수이다.

표 3.2
몇 가지 원자에 대한 전자 친화도(in kJ mol^{-1})

H							He
73							*
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	*	27	122	*	141	328	*
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	*	42	134	72	200	349	*
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2	41	119	79	195	325	*
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	5	29	107	101	190	295	*
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
46	14	19	35	91	183	270	*

*이 원소에 대한 안정된 음이온이 없다.

6 Electronegativity

1. electronegativity의 정의 : atom이 electron을 끌어당기는 정도의 척도

- ① Mulliken의 정의 : $EN = \frac{1}{2}C(IE_1 + EA)$
- ② Pauling의 정의
 - excess bond energy(Δ) : $\Delta = E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}$
 - electronegativity : $\chi_A - \chi_B = 0.102\sqrt{\Delta}$

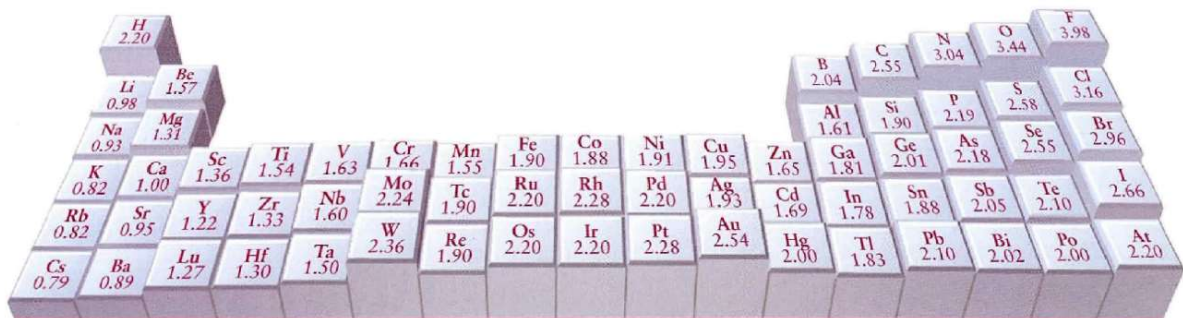
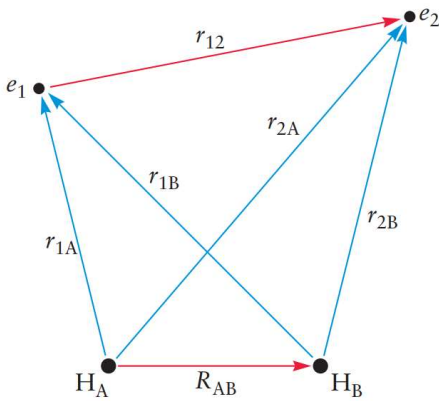


그림 3.10 Pauling의 방법에 따라 계산된 원자의 평균 전기음성도. 전기음성도는 단위가 없다.

7 Forces and Potential Energy in Molecules : Formation of Chemical Bonds

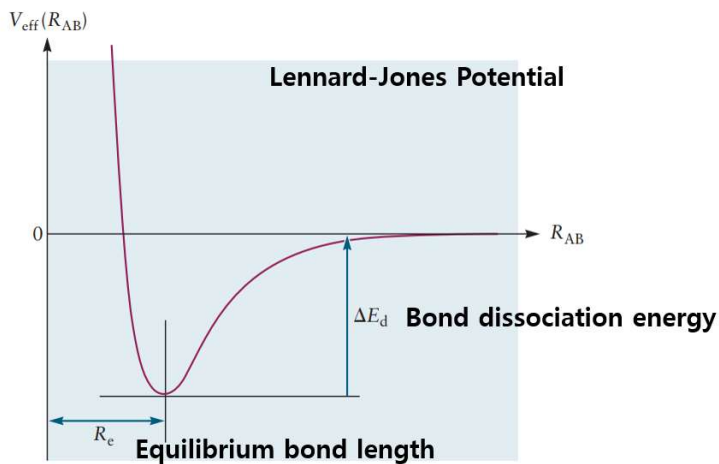
1. Energy interpretation in the Hydrogen Molecule(H_2)



$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2B}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R_{AB}} \right)$$

$$V = V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

2. Lennard-Jones Potential



$$V = 4\epsilon \left[\sigma^{12} r^{-12} - \sigma^6 r^{-6} \right]$$

$$\frac{dV}{dr} = 4\epsilon \left[-12\sigma^{12} r^{-13} + 6\sigma^6 r^{-7} \right]$$

※ equilibrium bond length에서 결합이 형성, 이때 결합을 끊으려면 bond dissociation만큼의 에너지를 가해줘야 함. cf. L-J potential은 지수함수적으로 극소만을 가짐

3. Virial Theorem

$\bar{K} = \frac{1}{2} \bar{V}$, 총 에너지는 kinetic energy과 potential energy의 합이므로

$$\Delta \bar{E} + \Delta \bar{K} + \Delta \bar{V} \therefore \Delta \bar{K} = -\frac{1}{2} \Delta \bar{V}$$

8 Ionic Bond

1. ionic bond

- ① 형성 : electronegativity 차이가 큰 atom들 사이 형성
- ② 대부분 solid phase로 존재 - ionic compound
- ③ ionic bond를 통해 ionic compound 형성

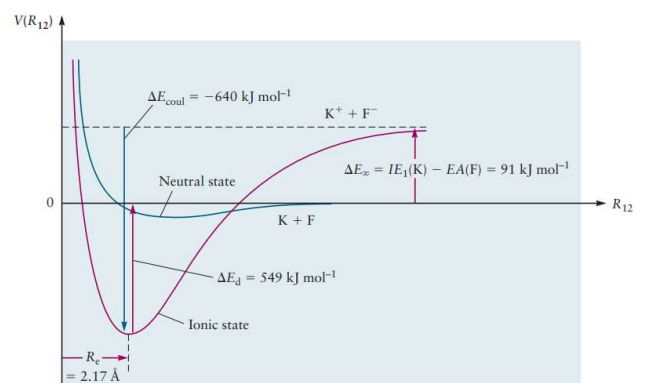
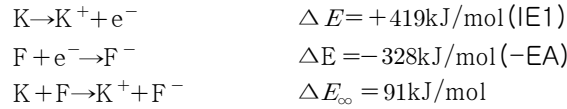


FIGURE 3.21 The potential energy of the ions K^+ and F^- , and the atoms K and F , as a function of their internuclear separation R_{12} .

2. ionic bond의 energy interpretation

(ex) KF의 formation reaction



① 계의 potential energy


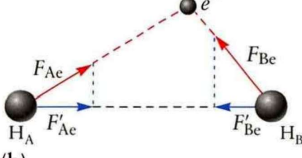
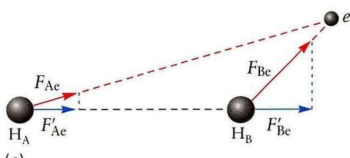
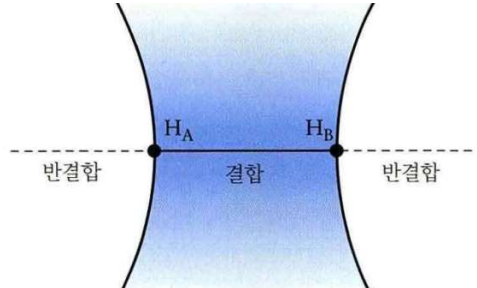
$$\begin{aligned} V(R_{12}) &= \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \text{ (이온쌍 당 J)} \triangleright \text{kJ/mol 단위로 환산} \triangleright V(R_{12}) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}} \frac{10^3}{N_A} \text{ (kJ/mol)} \\ &= A e^{-\alpha/R_{12}} - B \frac{(+e)(-e)}{R_{12}} + \Delta E_{\infty} \end{aligned}$$

② potential curve 해석

- $R \rightarrow \infty$ 지수함수와 유리함수의 영향으로 “점근선”을 가진다.
- slope까지 : 유리함수 영향으로 급격히 감소
- 극값 : 극솟값, $\frac{d}{dr} V(r) = 0$, equilibrium bond length와 bond dissociation energy를 가짐
- $R \rightarrow 0$: 지수함수의 영향으로 급격히 증가

9 Covalent and Polar Covalent Bonding

1. coulomb forces between the nucleus and electrons

situation			
explanation	핵 간의 반발(repulsion)은 bonding을 방해	electron이 핵을 끌어당긴다.(include)	전자가 핵을 떼어낸다.(exclude)
forces	$F_{AB} = k \frac{(Z_A e)(Z_B e)}{(R_{AB})^2}$	$F_{Be} = -k \frac{(-e)(+Ze)}{R_{Be}^2}$	$F_{Ae} = -k \frac{(-e)(+Ze)}{R_{Ae}^2}$
repulsion에서 interaction으로 바뀌는 경계면은 hyperbolic function.. 쌍곡선이 경계이다. 			

2. bond lengths

① bond length를 parameter로서 사용하는 경우는 diatomic molecule에서만 사용

3. bond energy(=bond enthalpy)

① 정의 : 1mol의 bond를 끊어내는 데 필요한 energy [kJ/mol]

4. (classical) bond order

- ① 정의 : diatomic bonding에서 공유되고 있는 electron의 수
- ② bond order가 증가할수록 bond length가 짧아지고, bond energy(bond enthalpy)가 증가

5. dipole moments and percent ionic character

- ① dipole moment : magnitude가 동일하고 sign이 반대인 두 전하 $+q$ 와 $-q$ 가 거리 R 만큼 떨어져 있을 때 dipole moment(μ)는 다음과 같이 정의된다.

$$\mu = qR$$

- ② debye : dipole moment의 단위는 C m이고, 실제 값이 매우 작게 나오는 것에 반해 이는 매우 쓸데없이 큰 단위이다. 고로 새로운 단위 D(Debye)를 정의하고, 이를 3.336×10^{-30} C m 대신 사용한다.

\Leftrightarrow 두 개의 charge $+e$ 와 $-e$ 가 거리 0.2082 \AA 만큼 떨어져 있을 때의 dipole moment

- ③ dipole moment와 percent ionic character

$$\mu(\text{D}) = \frac{R(\text{\AA})}{0.2082 \text{ \AA}} \times \delta \quad (R \text{은 equilibrium bond length, } \delta \text{는 percent ionic character})$$

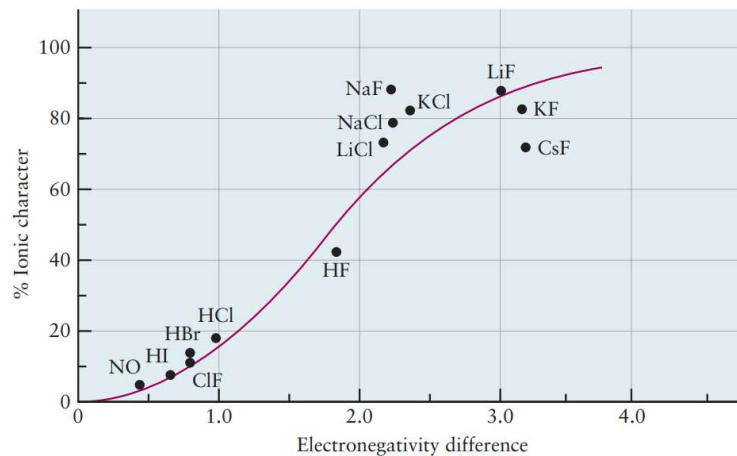


TABLE 3.7

Dipole Moments of Diatomic Molecules

Molecule	Bond Length (Å)	Dipole Moment (D)	% Ionic Character (100 δ)
H ₂	0.751	0	0
CO	1.131	0.112	2
NO	1.154	0.159	3
HI	1.620	0.448	6
ClF	1.632	0.888	11
HBr	1.424	0.828	12
HCl	1.284	1.109	18
HF	0.926	1.827	41
CsF	2.347	7.884	70
LiCl	2.027	7.129	73
LiH	1.604	5.882	76
KBr	2.824	10.628	78
NaCl	2.365	9.001	79
KCl	2.671	10.269	82
KF	2.176	8.593	82
LiF	1.570	6.327	84
NaF	1.931	8.156	88

10 Electron Pair Bonds and Lewis Diagrams for Molecules**1. Building a Structure**

- ① 공유 결합의 특성 : 비이온성 화합물에서 전자가 한 원자에서 다른 원자로 옮겨 가는 것이 아니라, 원자들 사이에서 공유 결합을 이룬다는 생각에서 출발함
- ② Lewis 구조 : 원자들 간의 결합을 선으로 표현하고, 각 원자의 비공유 전자쌍을 점으로 표현함
 - 팔전자 규칙(octet rule) : 공유 화합물에서 전자들은 수소를 제외한 모든 주족 원소들이 각각 8개의 전자들로 둘러싸임
 - ▷ octet rule을 만족하는 팔전자계를 이루면 비활성 원소의 전자 배치를 띄어 에너지 안정화(stabilize)됨
 - Lewis 구조는 원자들 간의 연결관계를 표현하고, 분자의 3차원 구조를 갖지 않음
- ③ 형식 전하(formal charge)
 - Lewis 구조에서 전자들을 공유하는 원자 사이에서 전자들이 똑같이 나누어졌을 때, 한 분자의 원자가 가질 수 있는 전하로서 정의
 - 형식 전하의 계산 : (원자가 전자의 수) - (비공유 전자의 수) - (결합 전자의 수)
- ④ Lewis 구조 그리기
 - a 원자들의 원자가 전자 합을 계산
 - b 비활성 기체 전자 껍질을 이루기 위한 전자 수를 계산
 - c b의 값에서 a의 값을 뺀다 ▷ 공유(결합) 전자 수
 - d 분자나 이온의 모든 결합에 두 개의 결합 전자를 할당
 - e 결합 전자가 남으면 쌍으로 할당하여 다중 결합 형성(double, triple)
 - ▷ 보통 이중 결합은 C, N, O, S // 삼중 결합은 C, N, O
 - f 남은 전자를 고립 전자쌍으로 원자에 할당 ▷ 주족 원소의 팔전자계 형성
 - g 형식 전하 계산 : 원자 옆에 쓰고, Σ 형식 전하 = 전체 전하인지 검토
 - h 형식 전하가 가장 작은 구조를 선택 or 전기음성적 원자에 음의 형식전하 부여된 구조 선택
- ⑤ 공명 구조(resonance structure)
 - 공명 구조 : 전자의 비편재화(molecular orbital theory), 두 구조의 중간이거나 와리가리 X (기술상의 편의)
 - 두 구조가 우선적으로 동등해야 한다.
- ⑥ octet rule의 한계(octet의 예외)
 - a 홀수 전자를 가진 분자 : 홀전자가 존재할 수밖에 없음($2n+1$)
 - b 팔전자 결핍 분자 : octet계를 채우지 않더라도 v.e.로 결합을 형성할 수도 있음 (전기음성적 원자에 음의 형식 전하를 부여하는 것을 피하기 위함)
 - c 확장된 octet 규칙(extended octet rule)
 - 외곽 원자들이 octet을 만족하도록 고립 전자쌍을 배당하고, 전자가 더 남으면 이들은 중심 원자에 고립 전자쌍으로 배당한다.

[Example 3.8] Azide ion(N_3^-)의 Lewis Structure 그리고 각 원자의 formal charge 구하라.

[Example 3.9] phosphoryl chloride(POCl_3)의 Lewis Structure 그리고 모든 원자의 formal charge 구하라.

[Example 3.10] nitrate ion(NO_3^-)의 3개의 resonance structure 그려라.

[Example 3.11] linear ion I_3^- 에 대한 Lewis Structure를 그리시오.

11 The Shapes of Molecules : Valence Shell Electron-Pair Repulsion Theory

① 원자가 껍질 전자쌍 반발 이론

- 입체수(SN : Steric Number) : (중심 원자에 결합되어 있는 원자 수 + 중심 원자의 고립 전자쌍의 수)
- repulsion의 서열 : lone pair-lone pair > lone pair-shared pair > shared pair-shared pair
- lone pair는 Lewis Structure를 그려서 센다.
- 입자 배치는 repulsion을 최소화하는 방향으로

② 분자의 모양

Number of Electron Dense Areas	Electron-Pair Geometry	Molecular Geometry				
		No Lone Pairs	1 lone Pair	2 lone Pairs	3 lone Pairs	4 lone Pairs
2	Linear	Linear				
3	Trigonal planar	Trigonal planar	Bent			
4	Tetrahedral	Tetrahedral	Trigonal pyramidal	Bent		
5	Trigonal bipyramidal	Trigonal bipyramidal	Sawhorse	T-shaped	Linear	
6	Octahedral	Octahedral	Square pyramidal	Square planar	T-shaped	Linear

SN	Orbital	결합 원자의 수	비공유 전자쌍의 수	분자 형태	결합각(°)	예
2	sp	2	0	직선형	180	BeCl_2 , CO_2
3	sp^2	3	0	평면삼각형	120	BF_3 , SO_3
		2	1	굽은형	<120	SnCl_4 , SO_2
4	sp^3	4	0	정사면체	109.5	CH_4 , TiCl_4
		3	1	삼각뿔형	107	NH_3
		2	2	굽은형	104.5	H_2O
5	dsp^3	5	0	삼각쌍뿔형	90, 120, 180	PCl_5
		4	1	시소형	90, 120, 180	SF_4 , SeF_4
		3	2	T-자형	90, 180	ClF_3
		2	3	선형	180	XeF_2
6	d^2sp^3	6	0	팔면체형	90, 180	SF_6
		5	1	사각뿔형	90	BrF_5
		4	2	평면사각형	90, 180	XeF_4

③ 쌍극자 모멘트와 분자의 대칭성 : 분자가 대칭이면 무극성, 분자가 비대칭이면 모멘트가 존재

Problem Set 2 : 예제 + 3.8, 3.13, 3.17, 3.23, 3.35, 3.37, 3.49, 3.50, 3.69, 3.95, 3.99, 3.105