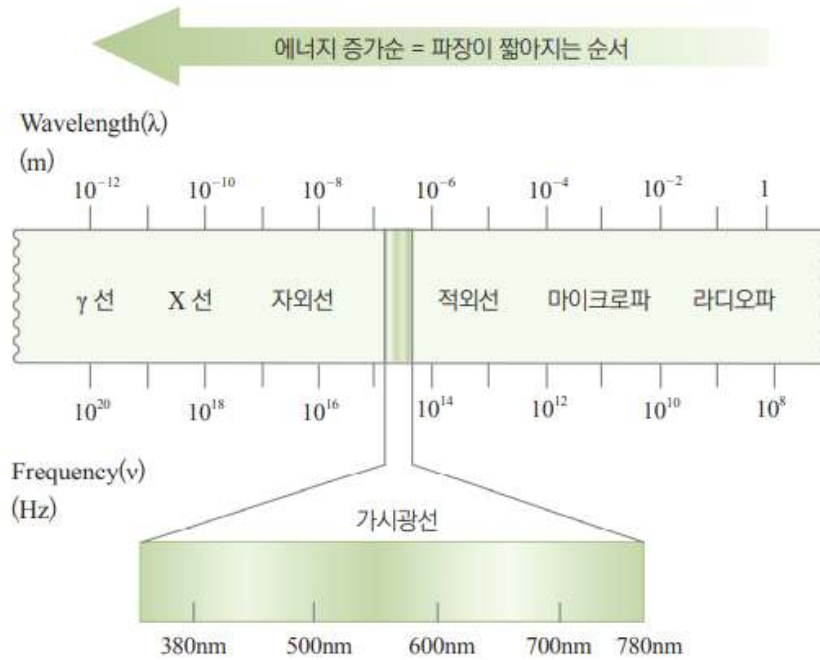


## 05. 양자론과 원자구조

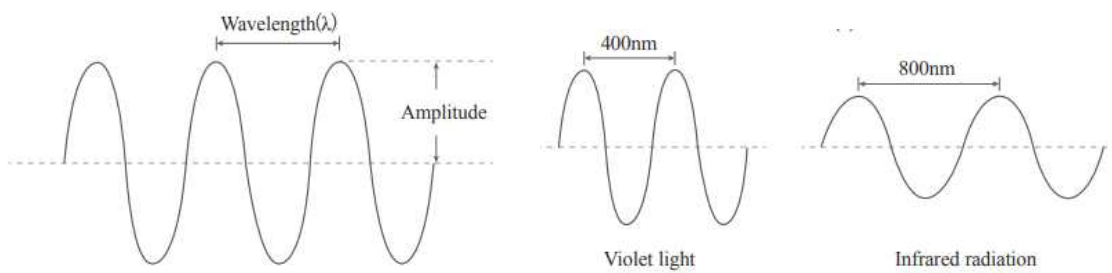
●  $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$

E 증가 →  $\lambda$  짧아진다; 반비례 관계

$h$  (플랑크 상수) =  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

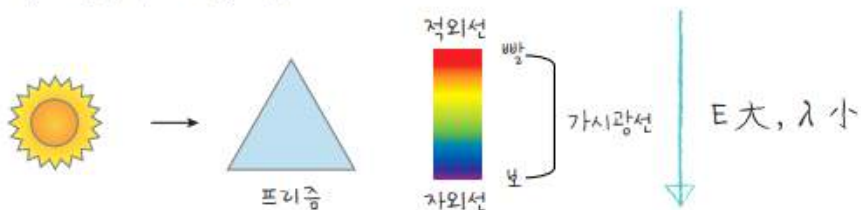


〈전자기 스펙트럼〉



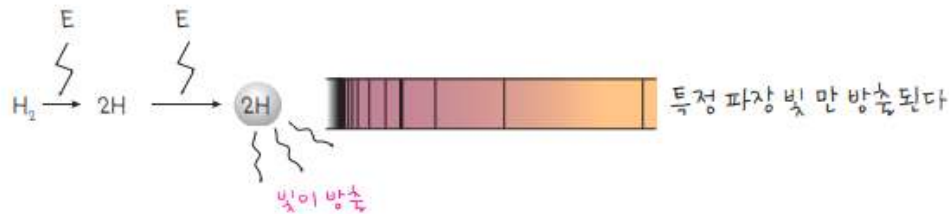
### ● 연속 Spectrum

: 빛이 연속적으로 갈라짐



## ● 선 Spectrum

: 특정 파장의 빛이 이정한 선으로 나타남



## ● Bohr의 수소원자 모형

① 전자는 특정 에너지 준위에 있다. (불연속적, 양자화)

②  $\begin{cases} n=1 \text{ (바닥상태)} \rightarrow \text{안정} \\ n=\infty \rightarrow \text{가장 불안정 (E=0)} \end{cases}$

③ 전자가 자기 궤도를 회전 할 때에는 에너지 출입이 없다

④  $\begin{cases} n=1 \xrightarrow{\text{E흡수}} n=2, 3, 4 \dots\dots & \text{낮은 에너지 준위에서 높은 에너지 준위로 이동할 때는} \\ \text{낮은 E} & \text{높은 E} & \text{에너지를 흡수한다.} \\ n=3 \xrightarrow{\text{E방출}} n=1 & & \text{높은 에너지 준위에서 낮은 에너지 준위로 이동할 때는} \\ \text{높은 E} & \text{낮은 E} & \text{에너지를 방출한다} \end{cases}$

⑤ 에너지는?

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{eV} \quad (1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J}): \text{전자 1개일 때}$$

$$E_n = -R_H \frac{1}{n^2} \text{J} \quad (R_H: 13.6 \times 1.6 \times 10^{-19}): \text{전자 1개일 때}$$

$$E_n = -1312 \frac{1}{n^2} \text{kJ} \quad (R_H \times N_A = 1312 \text{kJ}): \text{전자 1몰일 때}$$

- 수소 원자에서 전자가  $n=2 \rightarrow n=1$ 로 전이할 때 방출하는 에너지

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -R \frac{1^2}{2^2} - (-R \frac{1^2}{1^2}) = \frac{3}{4} R$$

- 수소 원자에서 전자가  $n=3 \rightarrow n=2$ 로 전이할 때 방출하는 에너지

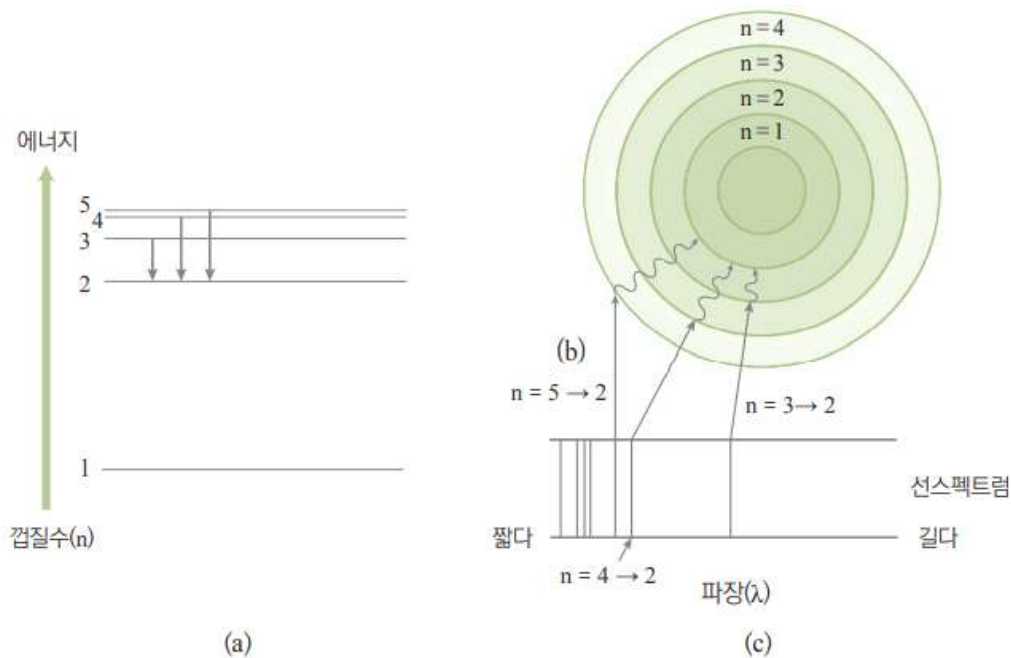
$$\Delta E = E_3 - E_2 = -R \frac{1^2}{3^2} - (-R \frac{1^2}{2^2}) = \frac{5}{36} R$$

- 수소 원자에서의 일반적인 식

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \text{J}, \quad \Delta E = E_f - E_i = (-R \frac{1}{n_f^2}) - (-R \frac{1}{n_i^2}) = R(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2})$$

→ 핵의 전하까지 고려된 이온식 :  $E = -R \frac{Z^2}{n^2}$  ( $Z$ =양성자수 )

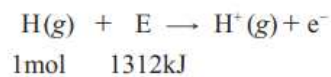
$$\begin{array}{l} \text{H} \quad (1) \quad E = -R \frac{1}{n^2} \\ \text{He}^+ \quad (2) \quad E = -R \frac{4}{n^2} \\ \text{Li}^{2+} \quad (3) \quad E = -R \frac{9}{n^2} \\ \text{Be}^{3+} \quad (4) \quad E = -R \frac{16}{n^2} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{He}^+ \\ \text{Li}^{2+} \\ \text{Be}^{3+} \end{array}} \right\} \text{전자수는 같으나 양성자 수 다름}$$



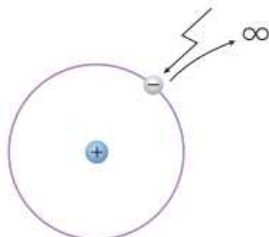
< 수소원자에 대한 Bohr 모형에서 전자전이 >

### ● 수소원자의 i.E 측정

< 측정값 > 1312kJ/mol



< 이론값 >



$$\begin{aligned} E_n &= -1312 \frac{1}{n^2} \text{kJ} \\ \Delta E &= E_\infty - E_i \\ &= 0 - (-1312 \frac{1}{1^2}) \\ &= 1312 \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

→ 이론값과 측정값이 일치한다! good!

## ● 방출 선 Spectrum 계열

: 높은 E계열  $\rightarrow$  낮은 E계열로 전자가 이동, 도약지가 중요

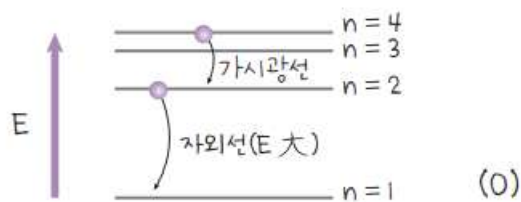
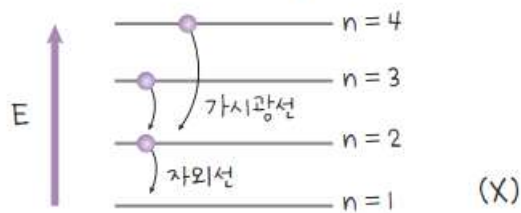
$n_f = 1$	라이만계열	자외선
$n_f = 2$	발머계열	가시광선
$n_f = 3$	파셴계열	적외선
$n_f = 4$	브라켓계열	적외선
$n_f = 5$	폰트계열	적외선

## ● 흡수 Spectrum

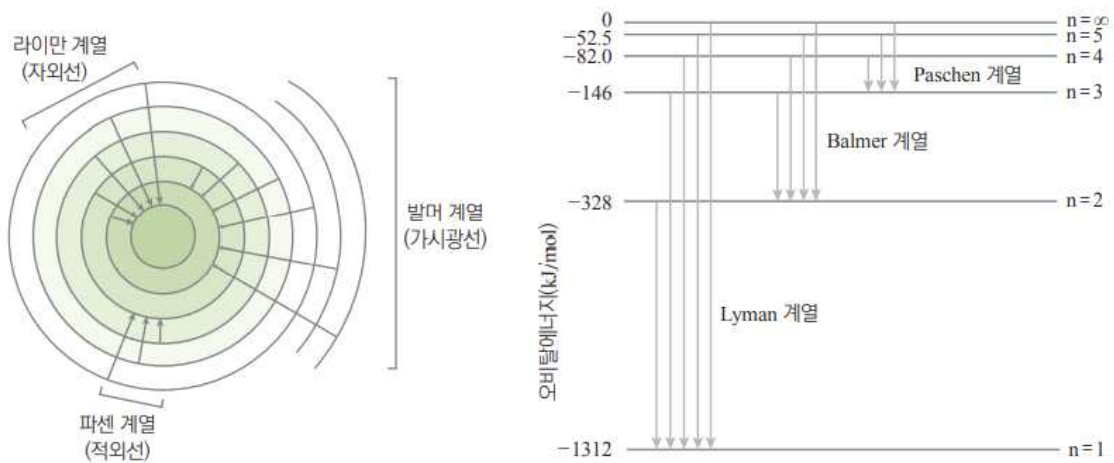
: 낮은 E  $\rightarrow$  높은 E로 전자가 이동, 흡받지가 중요

$n_i = 1$	라이만계열	자외선
$n_i = 2$	발머계열	가시광선
$n_i = 3$	파셴계열	적외선

자외선은 E 더 큰데 간격이 가시광선보다 작을것은 많이 안된다.



✖ 에너지는 등간격이 아니다



※ 파장을 구하기 위한식

$$\Delta E = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{hc} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\rightarrow \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\frac{R_H}{hc} \text{의 단위 : } \frac{R_H}{hc} = \frac{\text{J}}{\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{m/s}} = \frac{1}{\text{m}} = \text{m}^{-1}$$

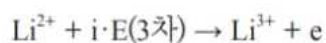
(R : 리드버그 상수, 단위 :  $\text{m}^{-1}$ )

### ● $\text{Li}^{2+}$ 의 보어이론

보어의 이론에 의한  $\text{Li}^{2+}$ 의 에너지 준위는  $E_n = -k \frac{Z^2}{n^2}$ 이다.



Li의 3차 이온화 에너지는 H의 1차 이온화 에너지보다 9배 크다.



$$\therefore 3\text{차 } i \cdot E = E_{\infty} - E_1 = 0 - \left( -k \frac{9}{1^2} \right) = 9k$$

$$i \cdot E = E_{\infty} - E_1 = 0 - \left( -k \frac{1}{1^2} \right) = k$$

Li에서 전자가  $n = \infty$ 에서  $n = 3$ 로 전이될 때 방출되는 빛은 자외선 영역의 파장을 방출한다.  
 $E = k$  이기 때문이다.

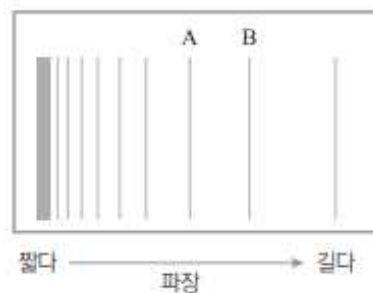
$\text{Li}^{2+}$ 과  $\text{He}^+$ 의 전자가 바닥상태에서  $n=2$ 로 전이할 때 흡수하는 파장의 비를 구해보면 다음과 같다.

$$\text{Li}^{2+} : \Delta E = E_2 - E_1 = -k\frac{3^2}{2^2} - (-k\frac{3^2}{1^2}) = \frac{27}{4}k$$

$$\text{He}^+ : \Delta E = E_2 - E_1 = -k\frac{2^2}{2^2} - (-k\frac{2^2}{1^2}) = 3k \text{ 이므로 } E \text{의 비는 } \frac{27}{4}k : 3k = 9 : 4 \text{이고 파장의 비는 } E \text{의 비의 역수이므로 } 4 : 9 \text{이다.}$$

[문제]

다음 그림은 기체 상태에 있는 단 전자 이온에 대한 방출 스펙트럼의 일부를 보여 주고 있다. 모든 선들은 들뜬 상태에서  $n=3$  상태로의 전자 전이에 의한 것들이다.

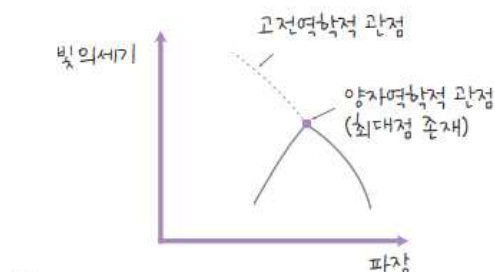


A와 B선은 어떤 전자전이에 해당하는가?

해설) 가장 오른쪽의 스펙트럼선(가장 긴파장)은 가장 작은 전이 에너지를 나타내므로  $n=4 \rightarrow n=3$ 로 전이를 나타낸다. 따라서 B선은  $n=5 \rightarrow n=3$ 로 전이를 나타내고 A선은  $n=6 \rightarrow n=3$ 로 전이를 나타낸다.

## ● 양자역학(이론)

### ① Planck의 흑체복사



② 드브로이의 물질파설 :  $E = mc^2 = h\frac{c}{\lambda}$ ,  $\lambda = \frac{h}{mc}$  일반적으로는  $\lambda = \frac{h}{mv}$ , 파장과 속도는 반비례이다.

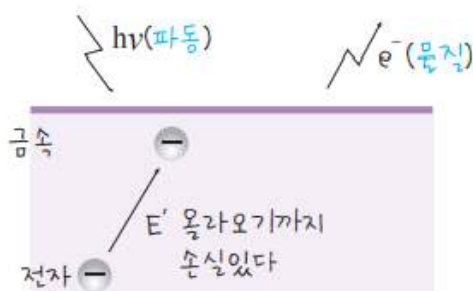
$$\Delta x \times \Delta mv_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

$\downarrow$                        $\downarrow$   
 위치의                      운동량의  
 불확정성                      불확정성

③ Heisenberg의 불확정성 원리 :  $\rightarrow$  위치와 운동량은 동시에 정확하게 측정할 수 없다

④ Schrödinger의  $H\Psi = E\Psi$

## ● 광전효과



금속 내부의 전자가  $h\nu$ (파동) 받으면 표면까지 올라온다

$\phi$ (일함수): 핵이 전자를 묶고 있는 힘  $= h\nu_0$

$$h\nu = E' + \phi + \frac{1}{2}mv^2$$

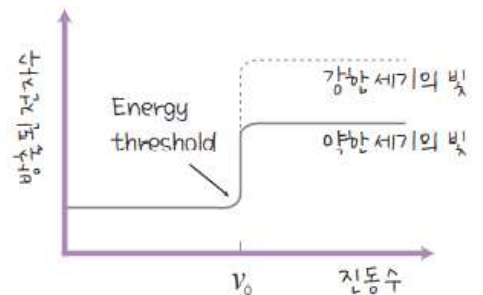
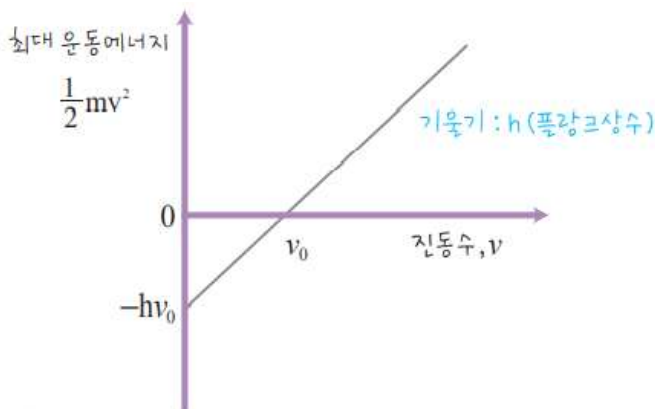
들어가는 에너지    금속내부전자가    일함수    전자의 운동에너지  
 표면까지    올라오는 에너지

if) 표면에 있는 전자는  $E' = 0$  이므로

$$h\nu = E' + \phi + \frac{1}{2}mv^2$$

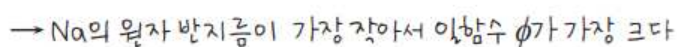
$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0$$

$y$                        $x$



★  
 [ 짝여주는 진동수  $\propto E \propto$  운동  $E \propto$  빠져 나가는 전자 속도 빠르다  
 [ 강한 세기의 빛 = 방출된 전자 수  $\propto$







## ● 전자배치

- ① 축조(Aufbau) 원리 : 낮은 E 준위부터 채운다
- ② Pauli 배타원리 : 한 오비탈에 전자는 2개가 들어감, 한 오비탈에  $n, l, m, s$  모두 같은 전자는 존재 X
- ③ Hund의 규칙 : 각방 스핀
- ④ d 오비탈에 홀전자가 많거나 짝 차게 채워줘라
- ⑤ first in, first out

※ d 오비탈에 전자를 채우는 방식

## ● 전이원소의 전자배치

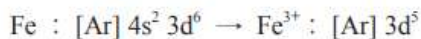
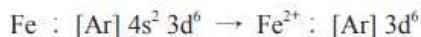
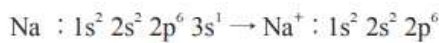
		원자가전자
$_{21}\text{Sc}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	2
$_{22}\text{Ti}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	2
$_{23}\text{V}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$	2
$_{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$	1
$_{25}\text{Mn}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	2
$_{26}\text{Fe}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$	2
$_{27}\text{Co}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$	2
$_{28}\text{Ni}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$	2
$_{29}\text{Cu}$	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$	1
$_{30}\text{Zn}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$	2

※ 전이원소는 원자가 전자 개수가 비슷하기 때문에 화학적 성질이 비슷하다.

$\text{Fe}^{2+}$   $[\text{Ar}] 3d^6 \rightarrow 4s$ 에서 전자가 먼저 나온다  
 $\text{Co}^{3+}$   $[\text{Ar}] 3d^6 \rightarrow 4s$ 에서 전자가 먼저 나온다

★ 주의!

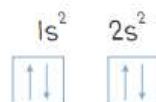
$_{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$	(X) $\rightarrow$ 전이원소는 d 오비탈에 홀전자가 많거나 짝 차게 해줘야 하므로
$_{29}\text{Cu}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$	



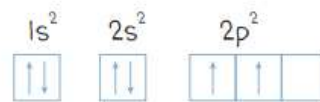
## ● 상자기성 & 반자기성

- ① 상자기성 : 자기장에 끌려간다 (홀전자 존재)
- ② 반자기성 : 자기장에 영향 받지 않거나 밀친다 (홀전자 존재 X ; 전자가 모두 쌍을 이룸)

<ex>  $_{4}\text{Be}$  : 반자기성



$_{6}\text{C}$  : 상자기성



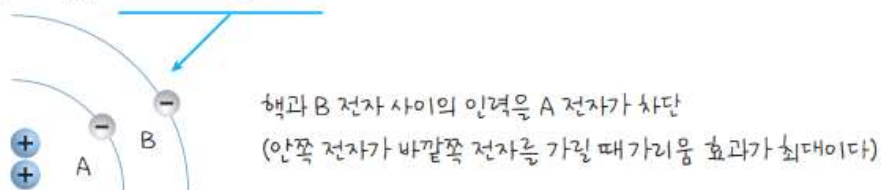
상자기성(paramagnetic) 물질은 스핀이 짝을 이루지 않은 전자를 포함하고 있어 자석에 끌리는 물질을 말하며, 반자성(diamagnetic) 물질은 짝을 이루지 않은 전자가 없어서 자석에 의하여 약하게 밀리는 물질을 말한다. 예를 들어, Li의 전자배치는  $1s^2 2s^1$ 이므로 2s 오비탈에 홀전자가 존재하며 상자성 물질이다.

## ● 주기적 성질

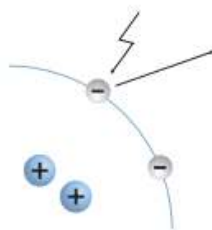
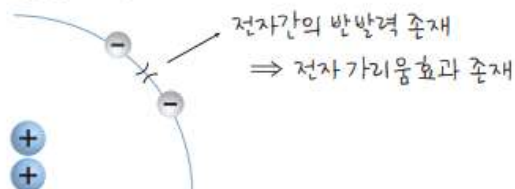
1. 유효핵전하
2. 원자반지름
3. 이온화에너지
4. 전자친화도

1. 유효핵전하( $Z_{\text{eff}}$ ): 핵이 실질적으로 전자에 미치는 영향력

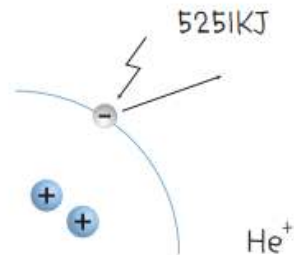
①  $Z_{\text{eff}} = Z_{\text{실제}} - \text{전자가리움 효과 (전자간의 반발력도 포함)}$



cf) 같은 껍질에 전자가 2개 있는 경우

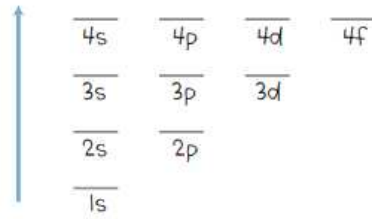


전자가리움 효과 있기 때문에 유효핵전하 작다  
(핵의 영향력을 나누어 받음)



전자가리움 효과 없어서 유효핵전하 크다  
(핵의 영향력을 그대로 받음)

②



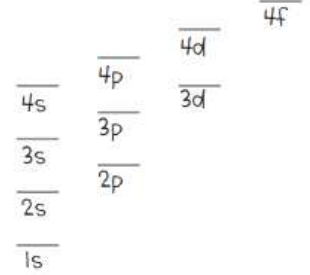
“숙퇴되어 있다”

전자가 1개이므로 전자가리움 효과가 없어서  
유효핵전하의 개념이 존재하지 않기 때문

전자 1개 (H)

에너지 준위는 주양자수(n)에만 의존

$E: s = p = d = f$  (s, p, d, f에 따른 에너지 구분 없음)



전자 2개 이상 (다전자 원자)

에너지 준위는 주양자수와 부양자수에 의존 (n+l)

$E: s < p < d < f \dots$

※ Why? s 오비탈보다 p 오비탈의 에너지 준위가 더 클까?

i) •  $s < p < d < f$  (다전자 원자일 경우)

s 오비탈은 p 오비탈보다 핵에 가깝다

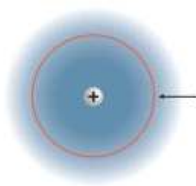
= s 오비탈은 p 오비탈보다 유효핵전하가 크다 (= 핵의 영향력이 크다)

= s 오비탈은 안정하다 (에너지 낮다); s 오비탈에 있는 전자는 p 오비탈에 있는 전자보다 안정하다

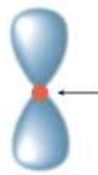
∴  $Z_{\text{eff}}$  크면 에너지 낮다

•  $s = p = d = f$  (단전자 원자일 경우) - 전자가 한개이기 때문에  $Z_{\text{eff}}$  생각해 줄 필요 없다

ii) 마디(node): 전자가 없는 공간



방사상 마디



각 마디

방사상 마디: 핵으로부터 일정거리에 전자가 존재하지 않는 공간

각 마디: p 오비탈처럼 가운데 전자가 존재하지 않는 공간

• 마디의 개수 & 그래프

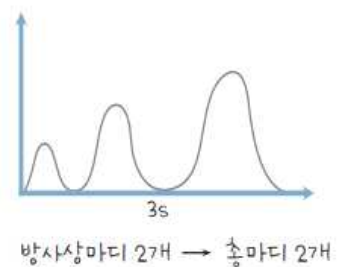
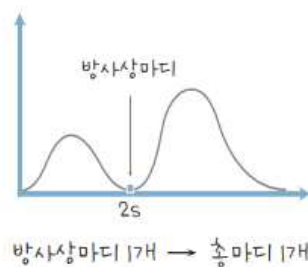
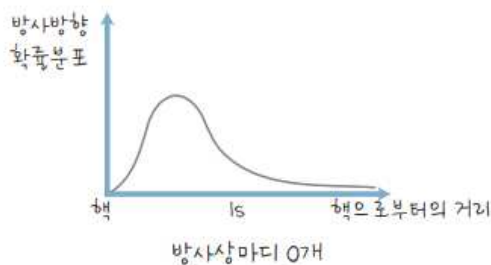
s 오비탈	(n-1)개의 방사상 마디 + 0개의 각 마디
p 오비탈	(n-2)개의 방사상 마디 + 1개의 각 마디
d 오비탈	(n-3)개의 방사상 마디 + 2개의 각 마디

⇒ 총 마디 개수: (n-1)

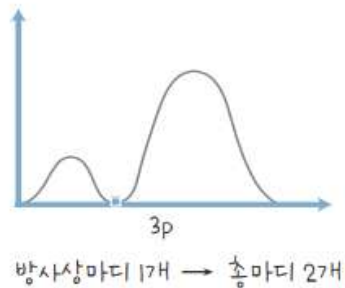
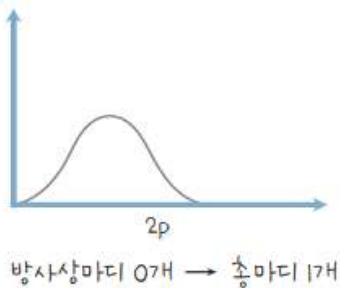
## s, p, d, f 의 에너지 차이의 정량적 설명

2s와 2p 궤도함수의 방사방향 확률분포를 비교해보면 2s 궤도함수보다 2p 궤도함수의 최대 확률이 핵 쪽에 더욱 가깝다. 이것은 2p 궤도함수가 2s 궤도함수보다 에너지가 더욱 낮다고 볼 수도 있다. 그러나 실제로 2s의 곡선에서 전자밀도의 작은 봉우리가 핵의 매우 가까운 곳에 있다는 점을 주목해야 한다. 이는 2p 궤도함수의 전자와 비교하여 2s 궤도함수의 전자가 대부분의 시간을 핵으로부터 먼 곳에 머무르지만, 작지만 상당한 시간을 핵으로부터 매우 가까운 곳에 존재하게 된다는 것을 보여준다. 이를 두고 2p 궤도함수에 비하여 2s 궤도함수의 전자가 핵을 향해 더 침투해 들어갔다고 표현한다.

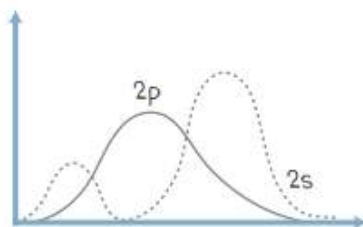
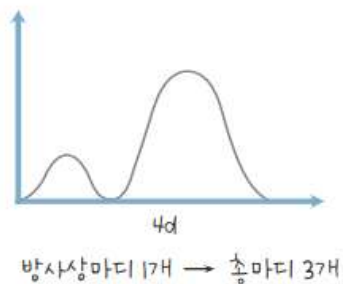
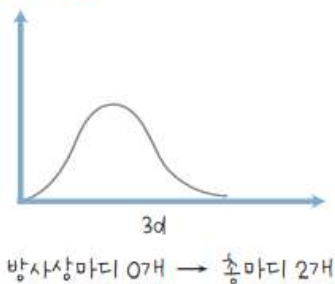
< s 오비탈 > 방사방향 확률분포이므로 방사상 마디만 표현된다.



< p 오비탈 >



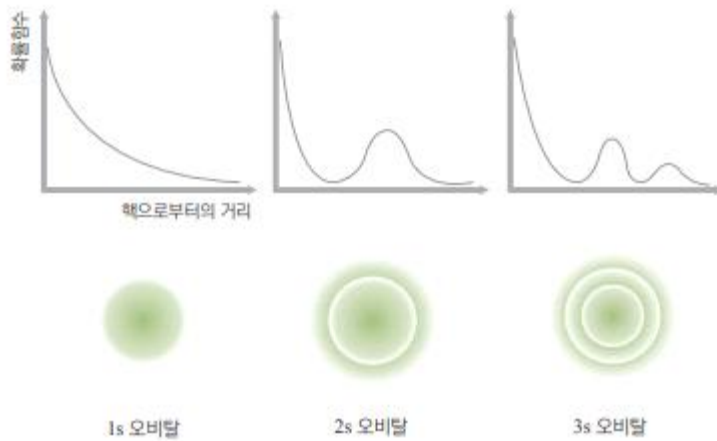
< d 오비탈 >



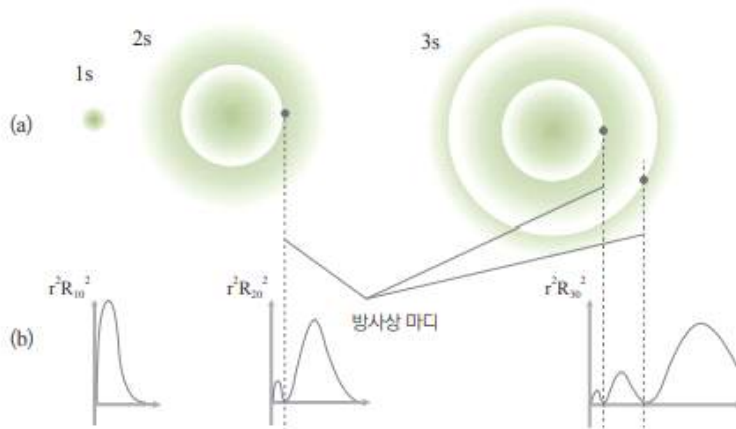
- 2p은 2s가 뚫고 침투했다.
- s는 p보다 침투했기 때문에 핵에서 더 가깝다.
- s가 p보다 더 안정

- 확률함수(방사방향 파동함수)와 방사방향 확률분포 그림 비교

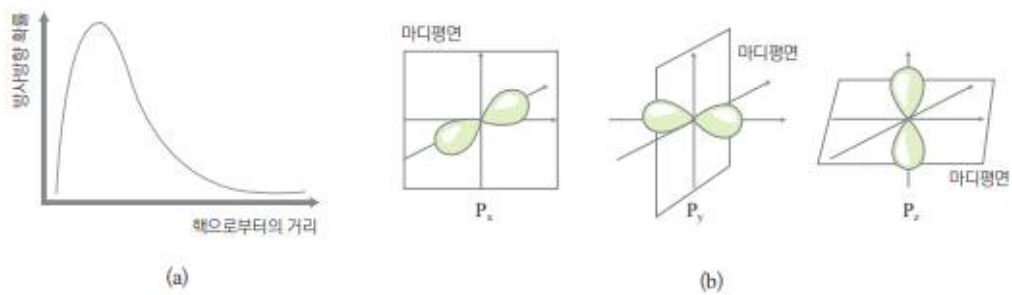
(1) s 오비탈의 확률함수 혹은 전자발견 확률밀도( $\Psi^2$ ) 그림 : s 오비탈은 각마디가 없으므로 원점이 0이 아니다.



(2) s 오비탈의 방사방향 확률분포 그림



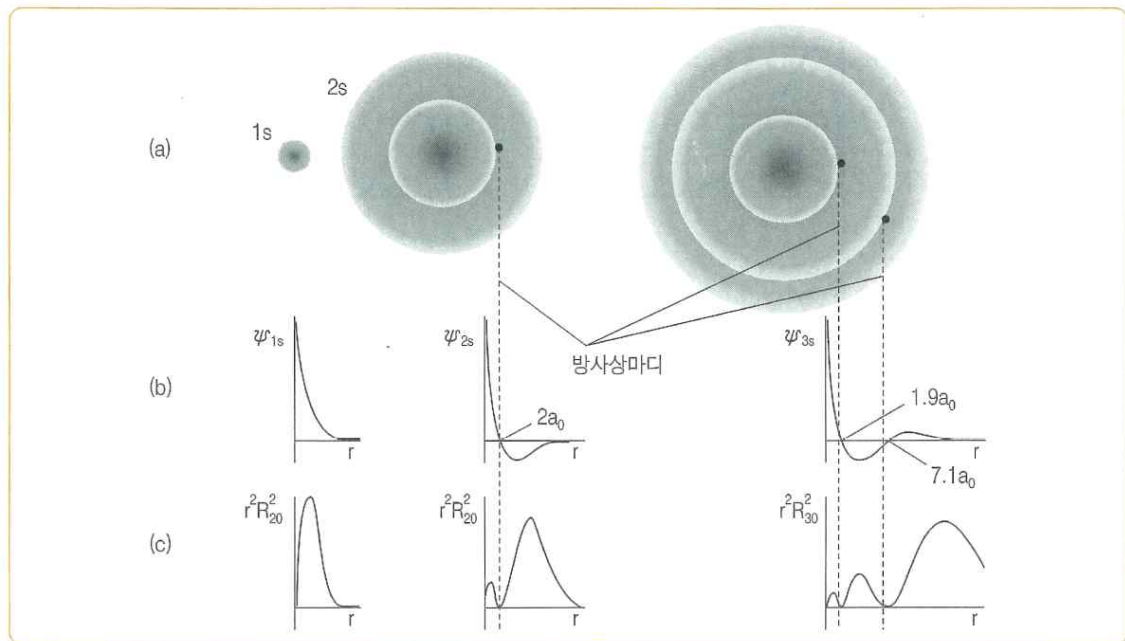
(3) p 오비탈의 확률함수 혹은 전자발견 확률밀도( $\Psi^2$ )와 마디평면 그림



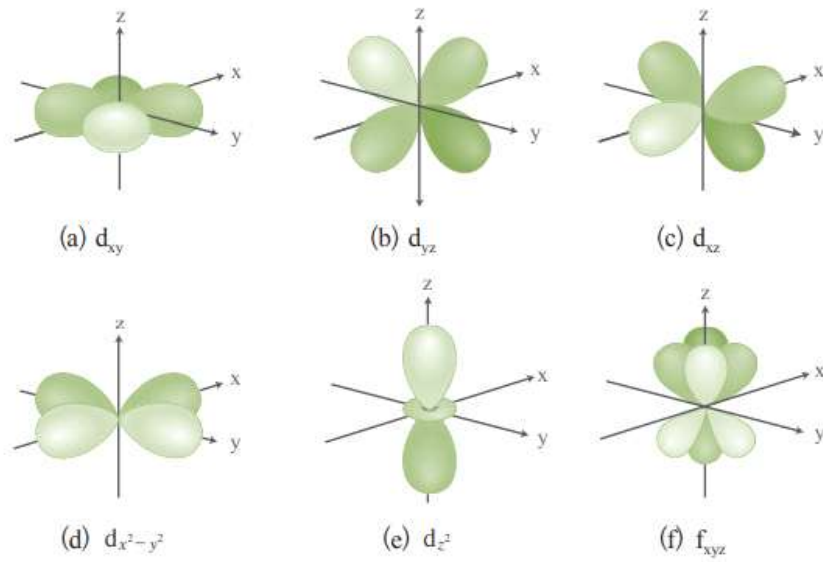
cf) p 오비탈은 각마디가 있으므로 원점이 0이며, 방사상 마디를 구형 마디라고도 하며 각마디를 평면형 마디라고도 한다.



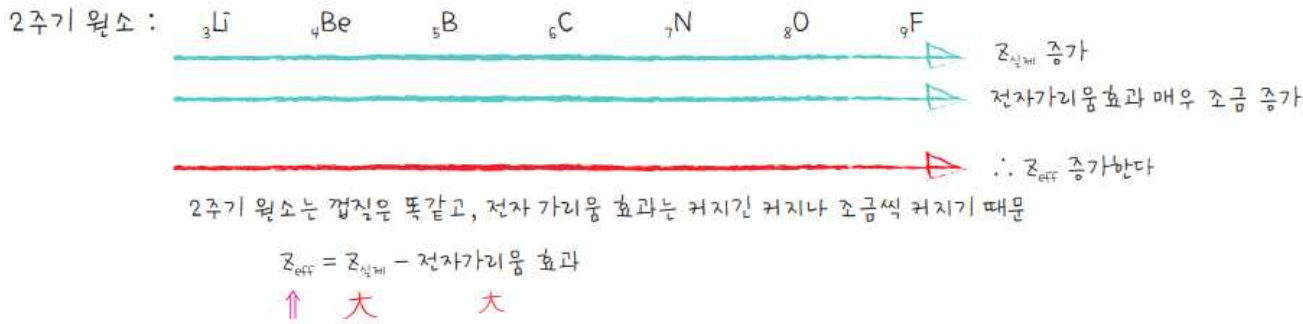
(4) 방사파동함수( $\psi$ )와 거리의 그림 : 원점 아래로 곡선이 내려가는 부분이 가능하다.



d, f 오비탈 :  $d_z^2$ 의 오비탈의 모양에 유의할 것

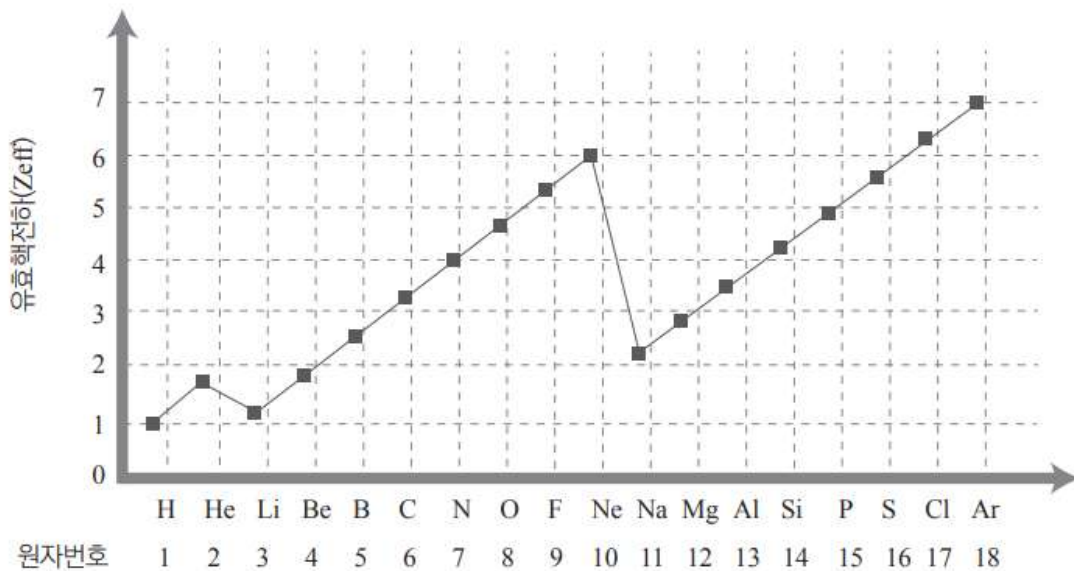


③ 유효핵전하의 주기성 (같은 주기에서)



※ 유효핵전하는 같은 족에서는 아래로 갈수록 증가한다.

최외각 전자의 유효핵전하는 같은 족에서도 같은 주기에서도 원자번호가 증가할수록 증가하며 예외가 없다. 또한 유효 핵전하의 변화량은 같은 족에서 아래로 갈 때에는 양성자수가 8씩 증가하나 같은 주기에서 오른쪽으로 갈 때에는 양성자수가 1씩 증가하므로 같은 족에서 아래로 갈 때에가 같은 주기에서 오른쪽으로 갈 때보다 더 크다.



④ F와 Na중 최외각 전자의 유효핵전하는 F가 더 크다. Na는 3s에 전자가 존재하여 전자기리움 효과가 크기 때문이다. 또한 같은 종류의 오비탈의 에너지 준위는 원자번호가 커질수록 낮아진다. 예를 들어 Li의 1s 오비탈은 Na의 1s 오비탈보다 에너지가 높다. 왜냐하면 Na는 Li보다 유효핵전하가 크기 때문에 에너지가 낮아지기 때문이다.