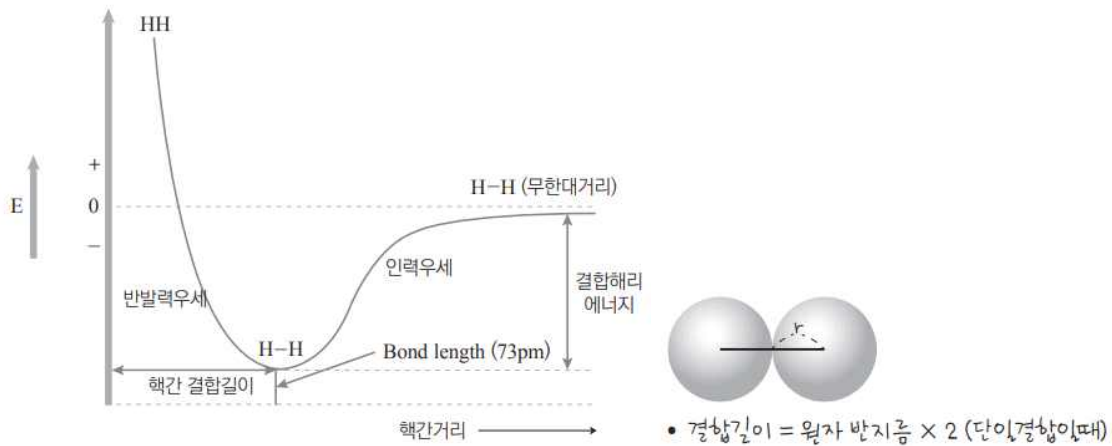


## 07. 공유결합과 분자구조

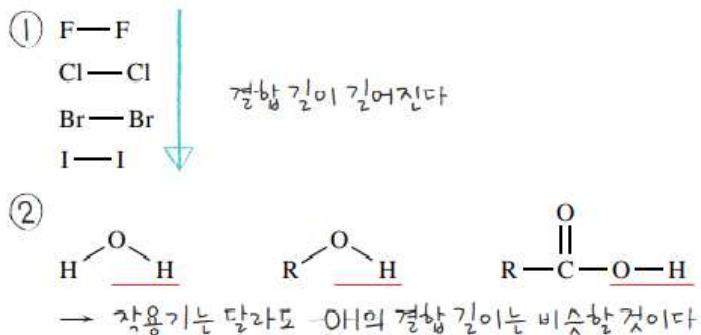
### 공유결합의 형성



〈H<sub>2</sub> 분자에 대한 위치에너지와 핵간 거리의 그래프〉

→ 원자보다 분자가 에너지가 낮으므로 더 안정하다.

### 결합길이



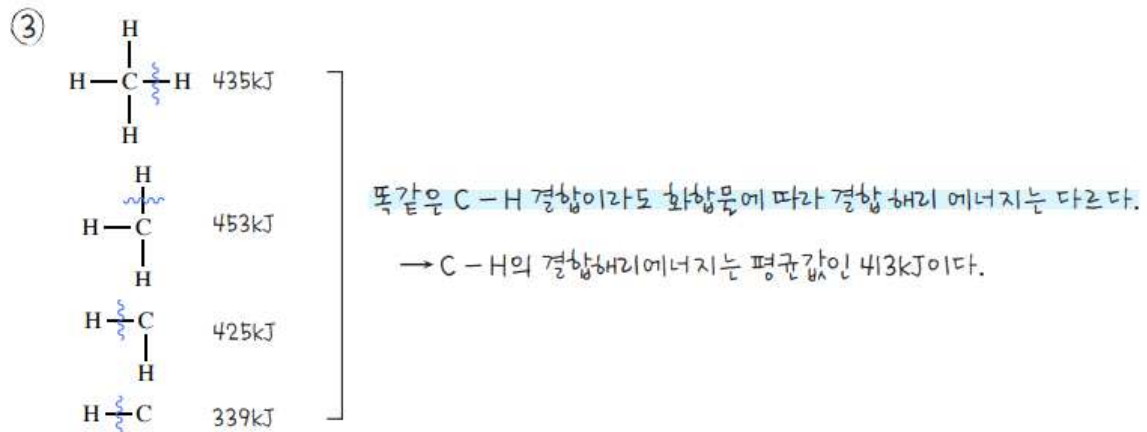
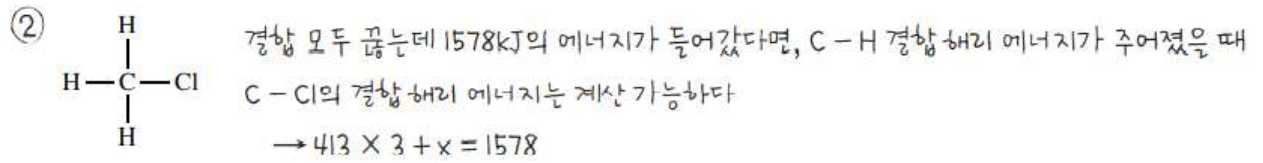
### 결합해리 에너지 (공유결합에서)

분자의 에너지 상태는 원자의 에너지 상태보다 낮은 에너지 상태에 있으므로 기체 상태에 있는 고립 분자의 화학결합을 끊는 데에는 에너지가 필요하며, 이 필요한 에너지의 양을 결합해리 에너지라고 한다(결합을 이룰 때 방출하는 에너지 양).

공유결합의 세기는 이 결합해리 에너지에 의해 결정된다(이 에너지가 클수록 공유결합의 세기는 커진다). 일반적인 결합해리 에너지의 값은 350 ~ 400kJ이다.

결합해리 에너지는 기체(g)상태에서 공유결합을 끊는데 필요한 에너지로 정의된다. 예를 들어  $F_2(g) + \text{결합해리에너지} \rightarrow 2F(g)$  과정처럼 분자도 기체상태이고 해리된 원자도 기체(g) 상태이다.

① 결합해리 에너지 크면 결합이 강하다



④ 결합세기

i) 삼중결합 > 이중결합 > 단일결합

ii) H-F > H-Cl > H-Br > H-I

결합세기 강하다 ← 결합세기 약하다 (산성도 ↑)

iii)  $\begin{array}{cc} \text{Cl}-\text{Cl} & \text{Cl}_2 \\ \text{Br}-\text{Br} & \text{Br}_2 \\ \text{F}-\text{F} & \text{F}_2 \\ \text{I}-\text{I} & \text{I}_2 \end{array}$  결합해리 에너지 커진다

$\rightarrow$  F는 전기음성도가 워낙 커서 공유 결합하고 있는 전자들을 빼앗아 결합이 약해진다.

cf) 비슷한 예시로 C=C 결합은 O=O 결합보다 결합의 세기가 크다.

## 결합차수

결합차수(bond order)는 이 결합의 공유 전자쌍의 수로 정의되며, 단일결합은 1, 이중결합은 2, 삼중결합은 3의 값을 가진다. 결합차수가 크면 결합길이가 짧고, 결합해리 에너지는 크다.

다중결합은 단일결합보다 결합의 길이는 짧고, 결합의 세기는 더 강하다

## ● 이온결합화합물과 공유결합화합물의 m.p, b.p 비교

원자결정 > 이온결정 > 공유결합성 물질

전하량 클수록	분자간의 힘으로 따짐
거리 작을수록	수소결합 > 극성 > 비극성
결합세기 ↑	
MgO > CaO	
NaCl < NaF	

<ex> RbCl > H<sub>2</sub>O

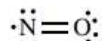
RbCl은 이온결합인데 비하여 H<sub>2</sub>O는 공유결합인 수소결합이므로 이온결합이 녹는점, 끓는점 더 높다

NaCl과 같은 이온성 물질은 Na<sup>+</sup> 이온이 주위에 많은 Cl<sup>-</sup> 이온을, 그리고 Cl<sup>-</sup> 이온은 주위에 많은 Na<sup>+</sup> 이온을 끌어당기는 이온들의 3차원 그물조직으로 이루어져 있어 각 이온 간의 끌어당기는 힘이 크기 때문에 이온결합성 물질을 녹이거나 끓이기 위해서는 NaCl 결정체의 모든 이온성 인력을 극복하여야만 하고 매우 높은 녹는점과 끓는점을 갖는다

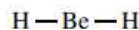
공유결합 화합물은 분자 내 인력이 강할 수 있지만 분자 사이의 인력이 약해 녹는점, 끓는점이 낮다. 즉, 이온결합성 물질의 녹는점, 끓는점은 공유결합성 물질의 녹는점, 끓는점보다 높다.

## ● Octet rule의 예외

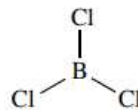
① 홀수개의 원자가 전자



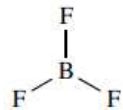
② 축소 Octet 화합물



• 중심원자의 전자 개수 : 4개

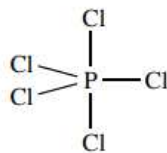


• 중심원자의 전자 개수 : 6개

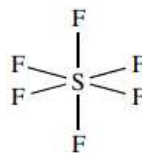


• 중심원자의 전자 개수 : 6개

③ 확장 Octet 화합물 (3주기 이상에서만 가능)



중심원자의 전자 개수 : 10개



중심원자의 전자 개수 : 12개

## ● 전기 음성도

① 멀리켄 : 이온화 에너지와 전자친화도를 이용

주기율표에서 오른쪽으로 갈수록  $IE$  커진다(전자와 친하다), 전자친화도 커진다(전자와 친하다)

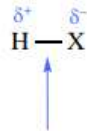
$$\rightarrow \frac{IE + E_{ea}}{2}$$

② 폴링 : 결합 해리 에너지를 이용하여 비교적 계산

$$H - X(\text{예측값}) = \frac{H - H + X - X}{2}$$

$$\Delta = H - X(\text{측정값}) - H - X(\text{예측값})$$

i) H와 X의 전기음성도가 다르면?



인력이 포함되므로 결합이 강하다  $\rightarrow$  측정값 > 예측값

ii) H와 X의 전기음성도가 같으면?

$$\Delta = 0$$

Mulliken의 전기음성도는 1차 이온화 에너지와 전자친화도 [단, 이 값을 (+)로 계산한다]의 평균값에 비례한다. 이온화 에너지가 크다는 것은 전자를 잘 방출하지 않는다는 의미이고 전자친화도가 크다는 것은 전자를 쉽게 받아들일 수 있다는 것을 의미하므로 전기음성도가 큰 물질은 이온화 에너지도 크고, 전자친화도도 크므로 더 전기음성적인 원소이다.

$$\text{전기음성도(Mulliken)} \propto 1/2(IE_1 + EA)$$

## ● 공유 결합 나오면 따져줘야 할 것들 (공유결합의 흐름)

① Lewis 구조  $\rightarrow$  형식전자



② VSEPR  $\rightarrow$  모양 : 비공유전자 포함한 모양, 비공유전자 포함하지 않은 모양 모두 알아야함



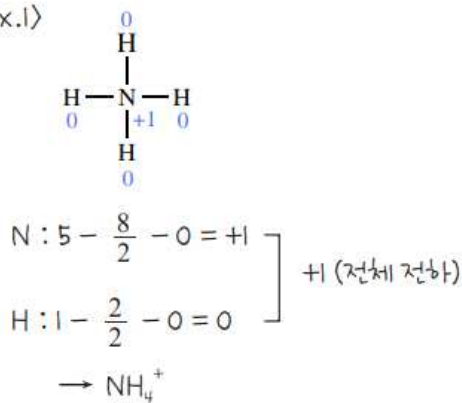
극성, 비극성 여부

③ (중심원자의) 혼성 오비탈

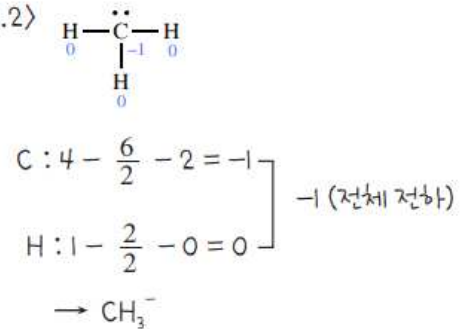
## ● 형식전하

- ①  $\text{형식전하} = \text{원자가 전자수} - \frac{\text{공유전자}}{2} - \text{비공유 전자}$
- ②  $\text{형식전하의 합(합)} = \text{전체전하}$
- ③  $\text{형식전하는 안정한 분자 구조 찾기 위함이다} \rightarrow \text{형식전하는 생기지 않는 것이 안정!}$
- ④  $\text{전기 음성도 큰 원자에 (-) 생기는 것이 안정}$

<ex.1>



<ex.2>

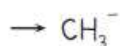


JQ 요령

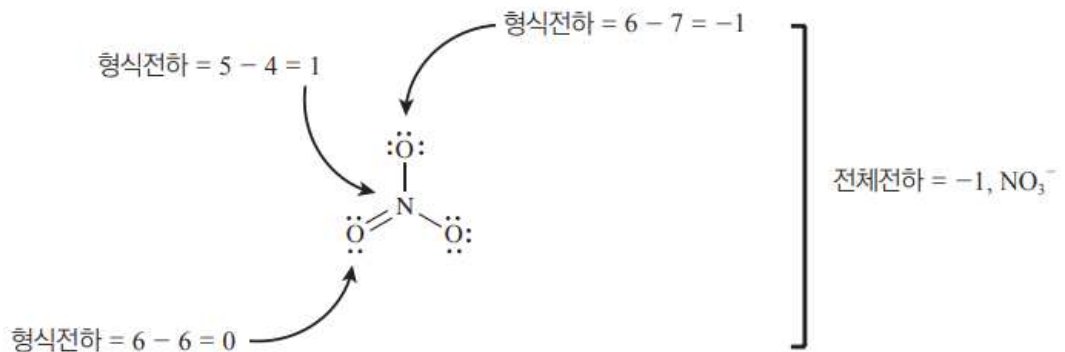


C는 전자 4개씩 가져야 정상인데 5개 있으므로 형식전하는 -1이다

H는 전자 1개씩 가져야 정상인데 1개 있으므로 형식전하는 0이다



○  $\text{NO}_3^-$ 의 구조





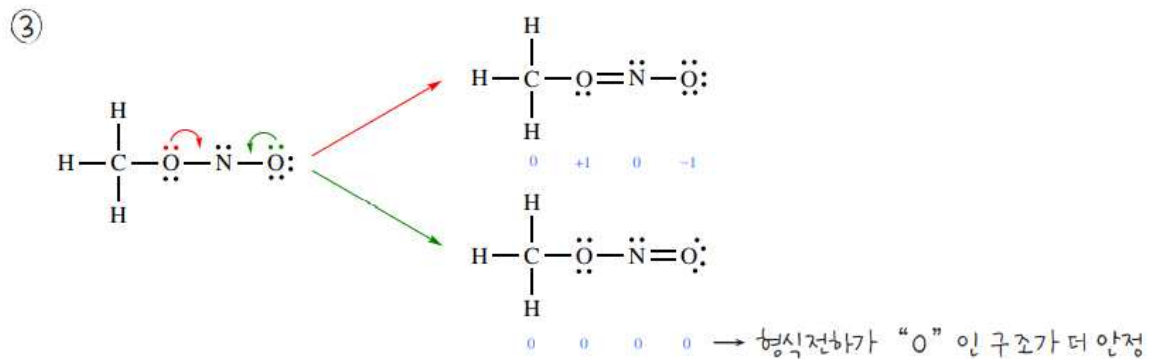
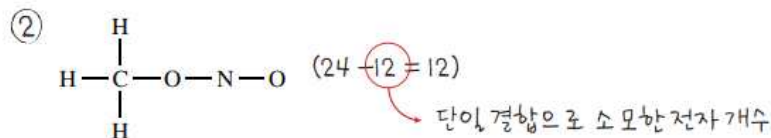
## ● Lewis 구조 그리기

- ① 총 원자가 전자 센다.
- ② 단이 결합 세기 ((1) - (2) = ?)
- ③ 전기 음성도 큰 원소에 우선 배치한다
- ④ 2주기 원소는 2중, 3중 결합을 해서라도 octet rule을 만족시켜 준다
- ⑤ 3주기 이상에서는 octet rule 신경쓰지 않는다. (확장 octet가 가능하므로)

<ex.1> CH<sub>3</sub>-ONO (Methyl nitrite)

$$\textcircled{1} \quad 4 + (1 \times 3) + (6 \times 2) + 5 = 24$$

탄소   수소   산소   질소

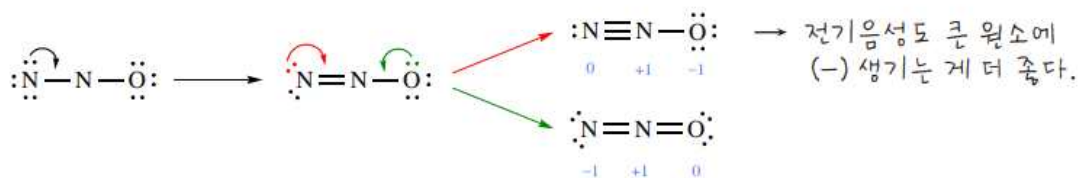


<ex.2> N<sub>2</sub>O

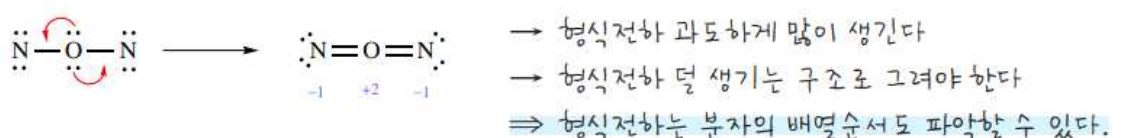
$$\textcircled{1} \quad (5 \times 2) + 6 = 16$$

질소   산소

$$\textcircled{2} \quad \text{N}-\text{N}-\text{O} \quad (16 - 4 = 12)$$

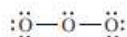


if) 만약 원자 배열이 N, O, N 순이라면 16 - 4 = 12



- Lewis 구조와 공명

오존( $O_3$ )에서, 단계 ①에 의해 원자가전자가 18개가 있음을 알고, 단계 ②~단계 ④에 의해 다음의 구조를 쓸 수 있다.



여기서 모든 산소가 팔전자계 법칙에 만족하지 않으므로 말단 산소원자에 있는 고립 전자쌍 1개를 결합 전자쌍으로 이동시켜 중심 산소원자가 팔전자계를 이루게 한다. 그런데 오른쪽, 왼쪽 산소에서 모두 취할 수 있으므로 Lewis 구조는 2개가 가능하다.



두 개의 구조는 동시에 같이 존재하기 때문에, 이를 공명 혼성체라 부르고, 실제의 전자구조는 위 구조들의 평균으로 한다. 실제로도 결합차수는 1.5 결합차수를 가지고 있으며 결합길어도 이중결합과 단일결합의 중간 정도의 길이를 가지고 있다.

## ● VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

① 분자의 3차원 모양은 원자 주위에 있는 원자가 전자수로 결정된다. 즉, 원자가껍질 전자쌍 반발(valence-shell electron-pair repulsion, VSEPR)이라는 모형을 사용하여 분자의 대략적인 구조를 예측할 수 있다. 즉, 결합과 고립쌍에 있는 전자는 서로 반발하고 가능한 멀리 떨어져 있어 분자가 일정한 모양을 갖는 것으로 생각할 수 있다.

② VSEPR 방법의 적용 순서

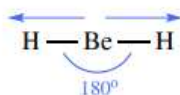
○ 1단계 : 중심원자 주위의 전자의 전하 구름수(steric number, S.N.)를 계산하라. 이 경우에 단일결합과 다중결합은 차이가 없다.

**전하 구름수 = 결합전자 + 고립쌍에 있는 전자**

○ 2단계 : 원자의 전하 구름이 공간에 배향하여 이들이 가능한 한 서로 멀리 떨어져 있도록 각각의 원자 주위의 기하학적 모양을 예측한다.

(1) 모양

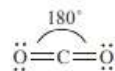
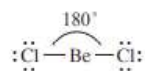
①  $BeH_2$



직선형, SN = 2,  $\mu = 0$  (비극성)

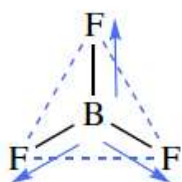
✖ SN(steric number) : 붙어 있는 개수, 비공유 전자 포함, 이중 결합, 삼중 결합은 구분하지 않음

BeCl<sub>2</sub>의 Be 원자, CO<sub>2</sub>의 C 원자와 같이 2개의 전하 구름만 있다면, 이 구름은 서로 반대 방향에 있을 때 서로 멀리 떨어져 있다.



이들 분자는 결합각이 180°인 선형이다.

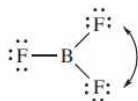
## ② BCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>



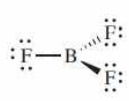
평면 삼각형, 120°, SN = 3,  $\mu = 0$  (비극성)

BF<sub>3</sub>의 B 원자, SO<sub>2</sub>의 S 원자와 같이 3개의 전하 구름이 있다면, 이 구름은 동일 평면에 있고 정삼각형의 꼭지점을 향하고 있을 때 서로 멀리 떨어져 있다.

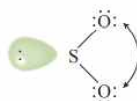
○ 삼각 평면(trigonal planar), 결합각 120°



위에서 본 모양



측면에서 본 모양



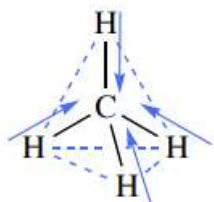
위에서 본 모양



측면에서 본 모양

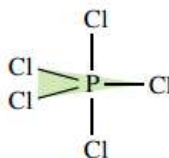
BF<sub>3</sub> 분자는 결합각이 120°인 삼각 평면의 구조를 이룬다. SO<sub>2</sub> 분자는 결합각이 거의 120°를 갖는 굽은 구조이다.

## ③ CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>



정사면체, 109.5°, SN = 4,  $\mu = 0$  (비극성)

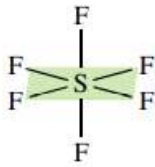
## ④ PCl<sub>5</sub>



삼각쌍뿔, SN = 5,  $\mu = 0$  (비극성)

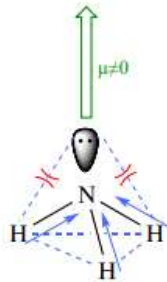


⑤  $\text{SF}_6$



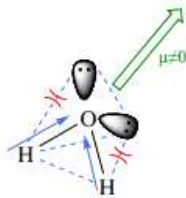
정팔면체,  $\text{SN} = 6$ ,  $\mu = 0$  (비극성)

⑥  $\text{NH}_3$



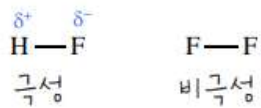
$\text{SN} = 4$ ,  $109.5^\circ$ 가 정상이나 비공유 전자쌍의 반발력 때문에  $107^\circ$ 가 된다. ( $\mu \neq 0$ )

⑦  $\text{H}_2\text{O}$



$\text{SN} = 4$ ,  $109.5^\circ$ 가 정상이나 비공유 전자쌍의 반발력 때문에  $104.5^\circ$ 가 된다. ( $\mu \neq 0$ )

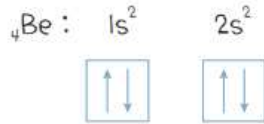
(2) 극성, 비극성 확인



→ 2원자 분자는 바로 극성, 비극성 파악이 가능하나 3원자 이상인 경우는 기본적으로 모양을 알아야 한다

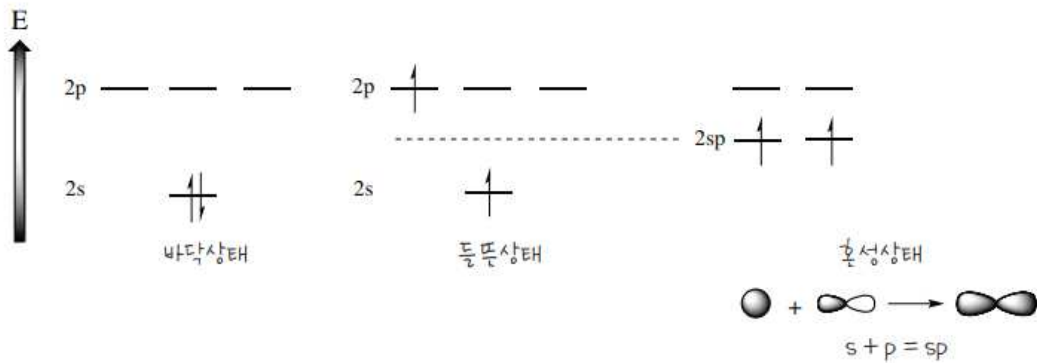
## ● 혼성오비탈

(1)  $\text{BeH}_2$



Be는 홀전자가 존재하지 않는다  
→  $\text{BeH}_2$  화합물 불가능!

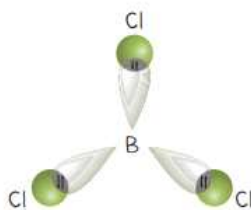
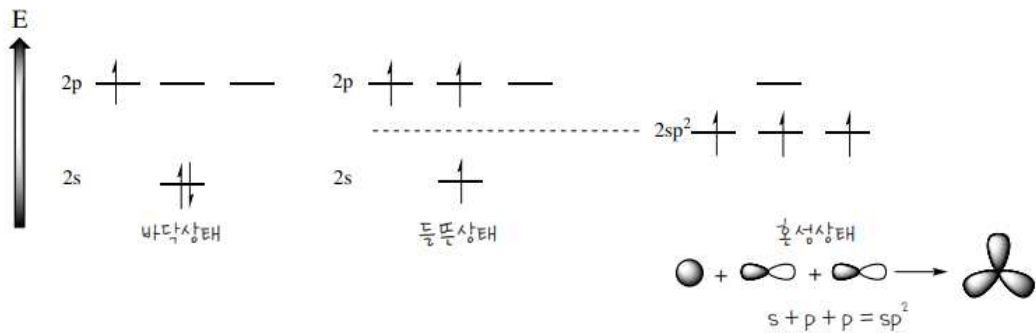
※ VSEPR은 단순히 분자 모형에 대한 설명만 해주 뿐 공유결합을 이루는 전자의 본질을 설명할 수 없어 혼성오비탈 이론이 개발되었다.



(2)  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$

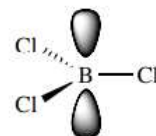


→ 전자 배치의 측면상 2p에 전자 하나 들어와서 BCl<sub>3</sub>되어야 하지만 이런 화합물은 존재하지 않고, BCl<sub>3</sub>과 같이 Cl이 3개와 결합한다. 이런 결합을 설명하는 이론이 혼성 오비탈이다



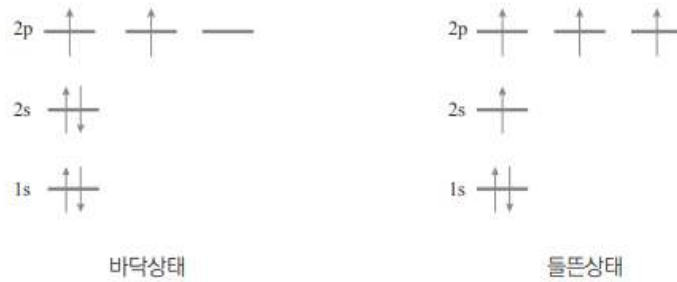
→ SN = 3, 평면삼각형,  $sp^2$

※ 비어있는 B의 p 오비탈

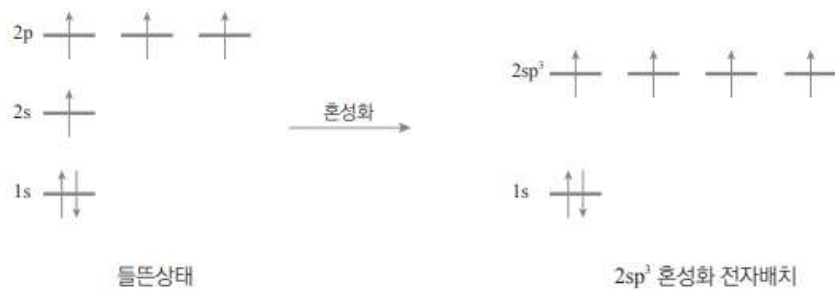


### (3) CH<sub>4</sub> 분자와 sp<sup>3</sup> 혼성궤도함수

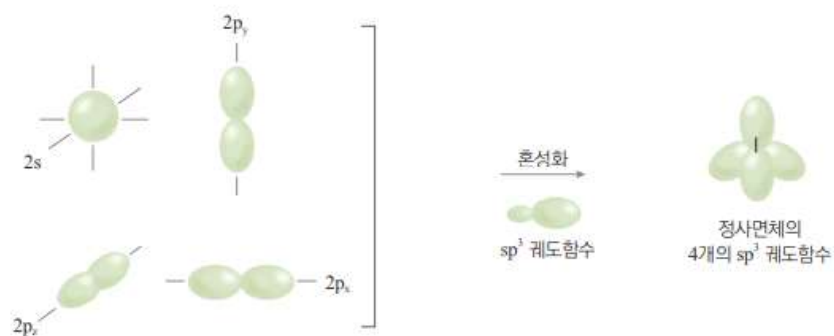
- ① 메탄(CH<sub>4</sub>)에서 탄소원자는 4개의 결합을 이루기 위해 바닥상태 전자배치(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup>2p<sub>y</sub><sup>1</sup>)에서 들뜬 상태 전자배치(1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup>2p<sub>y</sub><sup>1</sup>2p<sub>z</sub><sup>1</sup>)를 이루게 된다.



그러나 2s, 2p 궤도함수로는 동등한 4개의 C-H 결합을 이룰 수 없다. 그래서 혼성원자 궤도함수라 알려진 sp<sup>3</sup> 혼성(hybrid)이라는 새로운 궤도함수를 적용한다.



### ② sp<sup>3</sup> 혼성오비탈의 구조



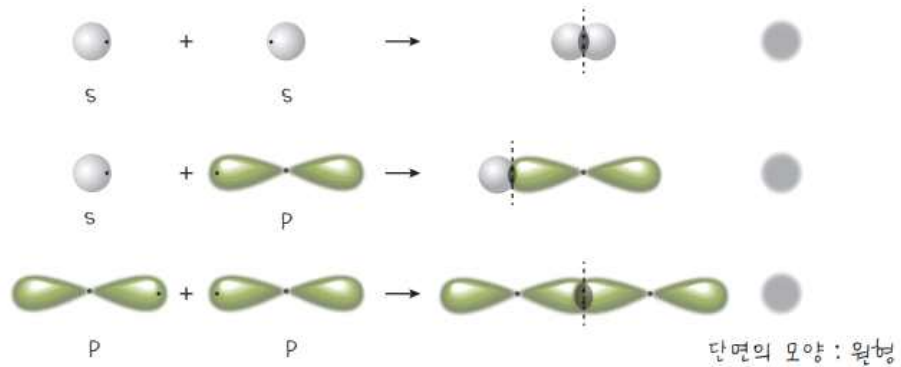
하나의 원자 s 궤도함수와 세 개의 원자 p 궤도함수의 결합으로 네 개의 sp<sup>3</sup> 혼성 궤도함수의 형성. sp<sup>3</sup> 혼성 궤도함수 각각은 두 개의 꺾불을 가지며 이 둘 중 하나는 다른 것보다 훨씬 크다. 네 개의 큰 꺾불은 정사면체의 꼭지점을 향하고 있다.

☆ 외워요!

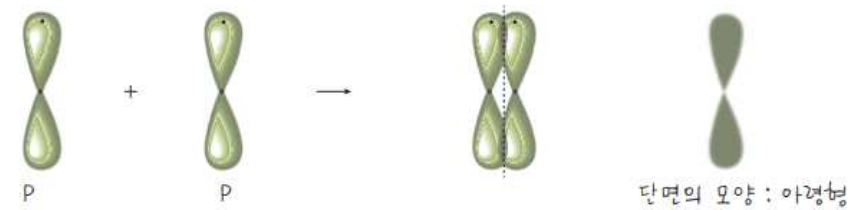
SN = 2	직선형	sp
SN = 3	평면 삼각형	sp <sup>2</sup>
SN = 4	정사면체	sp <sup>3</sup>
SN = 5	삼각쌍뿔	sp <sup>3</sup> d
SN = 6	정팔면체	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>

※ σ 결합과 π 결합

① σ 결합 :



② π 결합 :

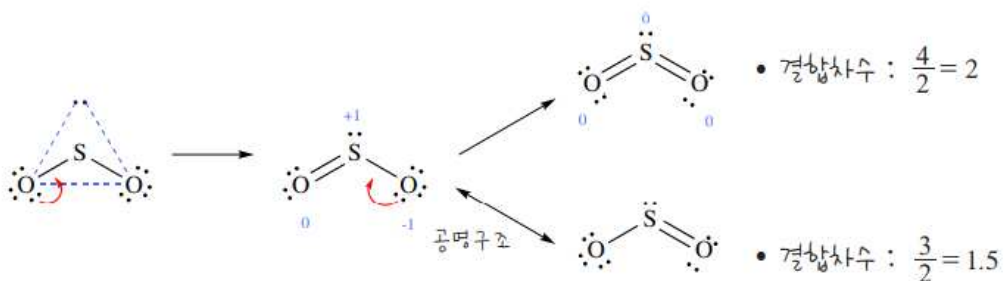
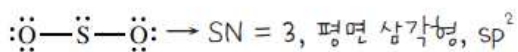
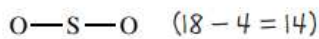


cf) 모든 단일결합은 σ결합이고 이중결합은 하나는 σ결합 하나는 π결합이며 삼중결합은 하나는 σ결합 2개가 π결합이다.

- SN=3, sp<sup>2</sup> 혼성오비탈 화합물(SO<sub>2</sub>)

① 총 원자가 전자 : 18개

② 단일 결합



※  $\text{결합차수} = \frac{\text{실질적 붙어있는 결합개수}}{\text{붙어있는 결합개수}}$

→  $\text{SO}_2$ 는 위 구조와 아래 구조 모두 가능하다. (일반화학 책마다 다르게 설명되어 있다.)

→ 모양 { 비공유 전자쌍 포함한 모양 : 평면 삼각형  
비공유 전자쌍 제외한 모양 : 굽은형 (비공유 전자쌍 반발력 때문에  $120^\circ$ 보다 작다)

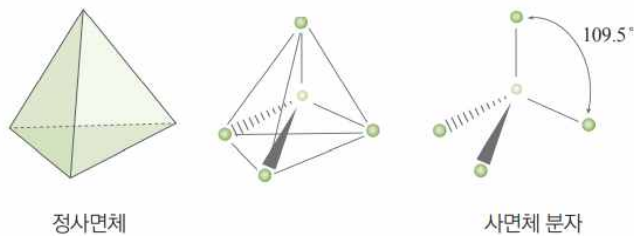
→ 극성 분자이다. (벡터합이 상쇄되지 않으므로)

→ 중심원자 S의 혼성 오비탈은  $sp^2$ 이다.

cf) 분자의 모양을 말할 때 보통은 비공유 전자쌍을 제외한 모양으로 표시한다. 또한 결합 차수가 클수록 결합이 강하고 결합이 짧다는 것을 의미한다.

•  $SN=4$ ,  $sp^3$  혼성오비탈 화합물( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{PCl}_4^+$ ,  $\text{BF}_4^-$  등)

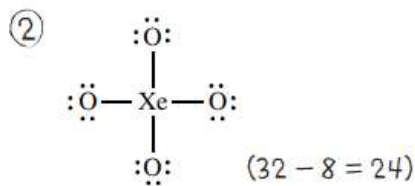
○ 정사면체(regular tetrahedron), 결합각  $109.5^\circ$



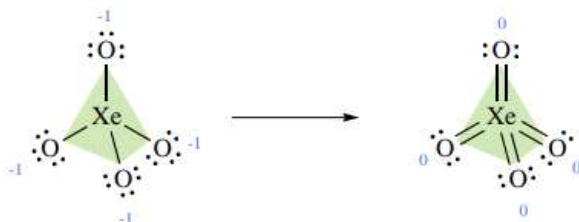
(1)  $\text{XeO}_4$

Xe는 비활성기체이나 He, Ne, Ar과는 달리 공유결합 화합물로 존재할 수 있다. Kr, Xe, Rn은 이온화 에너지가 작아서 양전하를 띌 수 있기 때문이다. (예 :  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{RnCl}_2$  등)

① 원자가 전자 : 32개



③ 중심원자의 형식전하 너무 많이 생김



→ 3주기 이상이므로 확장 octet rule 적용 가능하다.

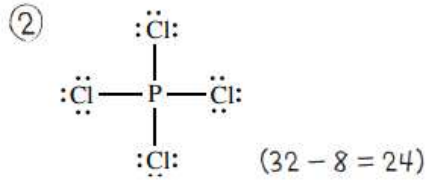
→  $SN = 4$ , 정사면체,  $sp^3$ ,  $\mu = 0$  (비극성)

$\text{결합차수} = \frac{8}{4} = 2$

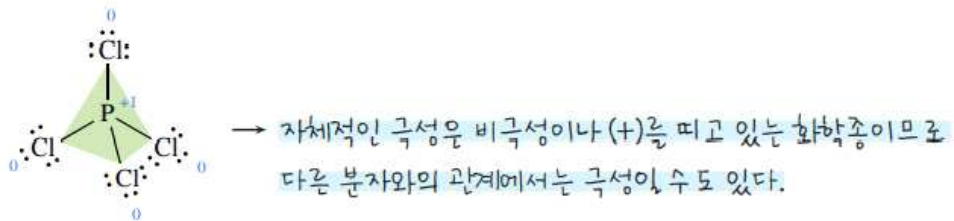


(2)  $\text{PCl}_4^+$

① 원자가 전자 : 32개



→ SN = 4, 정사면체,  $sp^3$ ,  $\mu = 0$  (비극성)

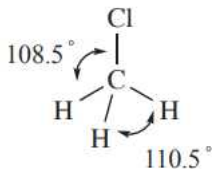


cf) 양이온, 음이온은 다른 분자와의 관계에 있어서는 극성처럼 행동할 수는 있으나  $\text{PCl}_4^+$ 이 극성인지 비극성인지를 물으면 비극성 분자라고 대답하여야 한다.

cf)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 의 결합각

$\text{CH}_3\text{Cl}$  화합물에서 C-Cl 결합의 결합 전자쌍은 C-H 결합의 전자쌍과 같지 않다.

따라서 이 구조는 뒤틀린 정사면체 구조이다. Cl은 H보다 더 전기음성도가 크기 때문에 중심원자로부터 전자를 더 끌어당겨서 전자쌍 반발을 줄이는 경향이 있으므로 Cl-C-H 결합각은 정사면체보다 작은  $108.5^\circ$ 이고, H-C-H 결합각은 정사면체보다 큰  $110.5^\circ$  정도를 가진다.



[문제] 다음 화합물에 대한 설명으로 옳은 것은?



㉠ 각각의 중심원자의 혼성오비탈은 순서대로  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3$ 이다.

㉡ 결합각이 가장 큰 화합물은  $\text{SO}_3$ 이다.

㉢ 결합길이가 가장 긴 화합물은  $\text{SO}_4^{2-}$ 이다.

① ㉠

② ㉡

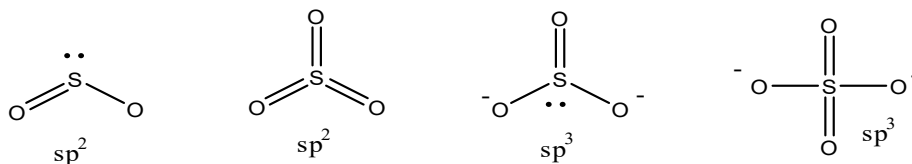
③ ㉢

④ ㉠, ㉡

⑤ ㉠, ㉡, ㉢

해설)

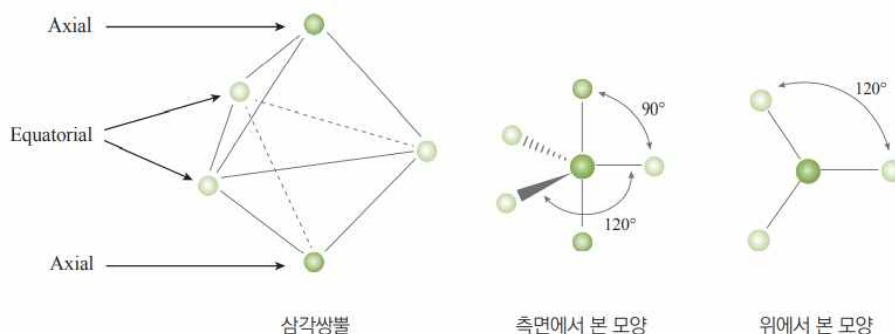
각 화합물의 루이스 구조는 다음과 같다.



결합각은 순서대로 120°보다 약간 작다, 120°, 109.5°보다 약간 작다, 109.5°이므로 결합각이 가장 큰 화합물은 SO<sub>3</sub>이다. 또한 각 화합물의 결합차수는 순서대로 1.5, 2, 4/3, 1.5이므로 결합 차수가 가장 작은 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이 결합길이가 가장 길다.

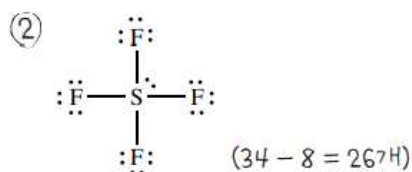
정답 : ②

- SN=5, sp<sup>3</sup>d 혼성오비탈 화합물(PCl<sub>5</sub>, SF<sub>4</sub>, ClF<sub>3</sub>, RnCl<sub>2</sub>, XeF<sub>2</sub>, I<sub>3</sub><sup>-</sup> 등)

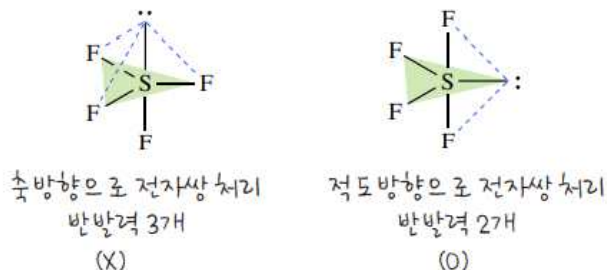


(1) SF<sub>4</sub>

① 원자가 전자 : 34개



→ SN = 5, sp<sup>3</sup>d, μ ≠ 0 (극성)

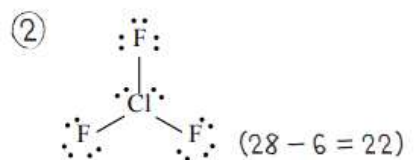


※ 삼각쌍뿔에서 비공유 전자쌍은 적도방향 처리를 우선으로 한다.

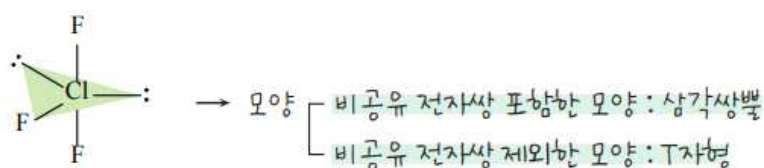
→ 모양 [ 비공유 전자쌍 포함한 모양 : 삼각쌍뿔  
비공유 전자쌍 제외한 모양 : 시소형

(2)  $\text{ClF}_3$

① 총 원자가 전자 : 28개

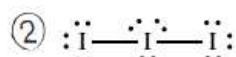


→ SN = 5,  $sp^3d$ ,  $\mu \neq 0$  (극성)



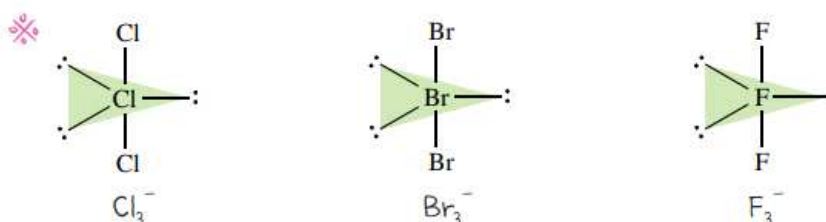
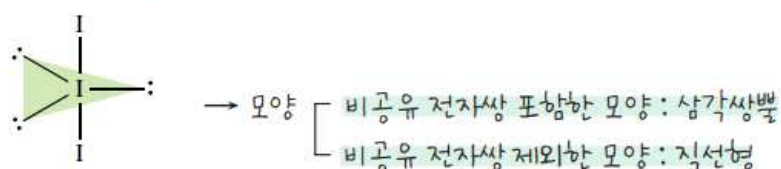
(3)  $\text{I}_3^-$

① 총 원자가 전자 : 22개



(22 - 4 = 18)

→ SN = 5,  $sp^3d$ ,  $\mu = 0$  (비극성)



→ F는 2주기 원소이기 때문에 d 오비탈의 확장( $sp^3d$ ) 불가능 (octet rule을 만족해야하므로)

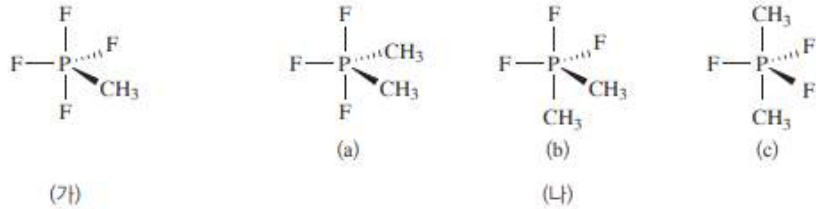
→ 따라서  $\text{F}_3^-$ 은 존재할 수 없는 화합물이다.

cf) 삼각쌍뿔 분자모양에서 주의할 점

- ① 비공유 전자쌍은  $90^\circ$ 각도에 있는 치환기와와의 반발력을 완화시키기 위해 적도방향을 차지함
- ② 적도방향과 축방향은 결합길이가 다르다. 축방향은 적도방향보다 결합길이가 길다.
- ③ 전기음성도가 큰 원자는 축방향을 차지하려는 경향성을 보인다.

○ 공유결합 I

다음그림은 P원자 (가)와 (나)를 만들 때 가능한 구조이다.

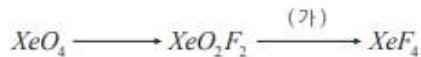


$sp^3d$  오비탈을 가진 구조에서 적도자리는  $sp^2$ 이고, 축 자리는  $dp$  혼성오비탈을 갖기 때문에 적도자리가 축자리보다  $s$  성분이 많이 포함되어 있다고 할 수 있다.  $s$  성분이 끌어당기는 힘이 더 크기 때문에 적도자리의 결합길이가 축 자리의 결합길이보다 짧다. 이를 통해 (a)에서 축 방향의 P—F 결합길이는 적도 방향의 P—F 결합길이보다 길다는 것을 유추할 수 있다.

$PF_5$ 에서 F원자 중 하나를 Cl원자로 치환한다면 축 자리와 적도자리 중 적도자리 치환 될 것이다. 그 이유는 F보다 Cl의 전기음성도가 작기 때문이다. (전기음성도가 큰 원소도 공유하는 전자를 당기기 때문에  $s$ -character가 커서 당기는 힘이 더 센 적도방향에 위치하게 되면 결합이 불안해진다.) 같은 이유로 (나)분자의 가능한 모형 중 안정한 순서는 (a) > (b) > (c)임을 알 수 있다.

○ 공유결합II

제논(Xe)은O 또는F 원자와 결합하여 다음과 같은 화합물을 형성한다.



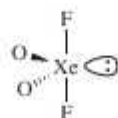
$XeO_4$ 와  $XeF_4$ 에서 중심원자의 혼성궤도는 각각  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$ 이다.

$XeO_2F_2$ 는 F 2개가 축에 배치된 삼각쌍뿔을 가지지만, 적도에 배치된 비공유전자쌍 때문에 결합각 ( $\angle F-Xe-F$ )은  $180^\circ$ 가 아니다. (가) 과정에서 분자 기하구조는 입체구조에서 평면구조로 변한다.

$XeO_2F_2$ 의 분자 기하구조는 시소형이고  $XeF_4$ 의 분자 기하구조는 평면사각형이기 때문이다.

### $XeO_2F_2$

Xe원자는 2개의 O와 2개의 F와 결합하고 있고 1개의 비결합 전자인 고립쌍을 가지고 있다. 전자쌍은 적도방향에 놓이고, 전기음성도가 큰 F는 축방향에 놓인다. 그러므로 이 분자는 시소 모양을 가지고 있다. 또한 중심 원자의 혼성 궤도함수는  $sp^3d$ 이다.



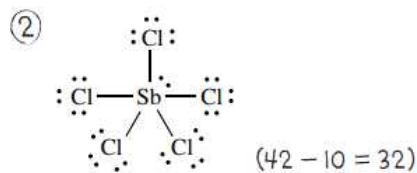
• SN=6,  $sp^3d^2$  혼성오비탈 화합물

SN=6,  $sp^3d^2$  혼성오비탈 화합물은 정팔면체 구조이므로 축방향, 적도방향의 개념이 존재하지 않는다. 다만 비공유 전자쌍이 2개 이상 있을 때에는 그 비공유 전자쌍간의 반발력을 완화시키기 위해서 비공유 전자쌍을  $180^\circ$ 각도에 놓은 구조 그림을 그려야 한다.

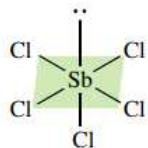


(1)  $SbCl_5^{2-}$

① 총 원자가 전자 : 42개



→ SN = 6,  $sp^3d^2$ ,  $\mu \neq 0$  (극성)

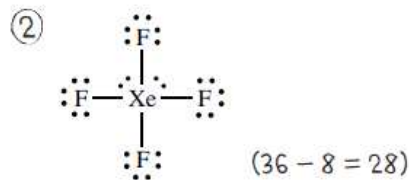


※ 정팔면체에는 축방향, 적도방향이 존재하지 않으므로 비공유전자는 아무곳에 처리해줘도 됨

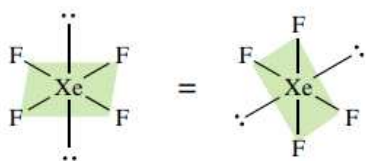
→ 모양 { 비공유 전자쌍 포함한 모양 : 정팔면체  
비공유 전자쌍 제외한 모양 : 사각 피라미드

(2)  $XeF_4$

① 총 원자가 전자 : 36개



→ SN = 6,  $sp^3d^2$ ,  $\mu = 0$  (비극성)



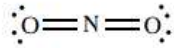
전자쌍 두개씩 채울 때는 대각선으로 배치

비공유 전자쌍을 제외한 모양은 평면사각형 구조이다.



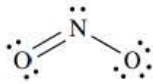
## ● 변칙

①  $\text{NO}_2^+$



→  $\text{SN} = 2$ , 직선형,  $sp$  →  $180^\circ$ 의 결합각을 가지며 결합 차수는 2이다.

②  $\text{NO}_2^-$

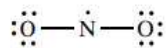


→  $\text{SN} = 3$ ,  $sp^2$

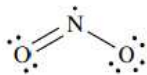
→ 모양 [ 비공유 전자쌍 포함한 모양: 평면삼각형 → 비공유 전자쌍과 결합 전자쌍간의  
비공유 전자쌍 제외한 모양: 굽은형,  $115^\circ$  ]

반발력이 결합 전자쌍간의 반발력보다 더 크기 때문에 결합각은  $120^\circ$ 의 이론적인 각도에서 더 좁혀진  $115^\circ$ 이다. 결합 차수는 1.5이다.

③  $\text{NO}_2$



→  $\text{SN} = 3$ ,  $sp^2$



→ 모양 [ 비공유 전자쌍 포함한 모양: 평면삼각형  
비공유 전자쌍 제외한 모양: 굽은형,  $134^\circ$  (전자쌍이 아닌 전자 1개이기 때문에 반발력 줄어듦) ]

→ 비공유 전자는 홀전자이며 결합 전자쌍간의 반발력이 홀전자와 결합 전자쌍의 반발력보다 크기 때문에 결합각은  $120^\circ$ 의 이론적인 각도에서 더 넓어진  $134^\circ$ 이다. 결합 차수는 1.5이다.

### ○ VSEPR에 따른 반발력

고립 전자쌍과 고립 전자쌍의 반발 > 고립 전자쌍과 결합 전자쌍의 반발 > 결합 전자쌍과 결합 전자쌍의 반발 > 결합 전자쌍과 홀전자와의 반발

## ● 변칙적 각도를 갖고 있는 화합물

:  $\text{NH}_3$  ( $107^\circ$ )

:  $\text{PH}_3$  ( $93^\circ$ )

:  $\text{AsH}_3$  ( $92^\circ$ )

:  $\text{SbH}_3$  ( $91^\circ$ )

↓  
결합각 감소

cf) 3주기 원소 이상에서는 혼성 오비탈을 잘 만들지 못하기 때문에 p오

비탈의 성질이 강하여 각도가  $90^\circ$ 에 가까운 각도를 가진다. 질소족과 산소족 화합물은 같은 원리이다. 즉  $\text{H}_2\text{O}(104.5^\circ)$   $\text{H}_2\text{S}(92^\circ)$   $\text{H}_2\text{Se}(91^\circ)$   $\text{H}_2\text{Te}(90^\circ)$ 의 결합각을 가진다.

## ● MOT (분자 오비탈 이론)

① 에너지 diagram

② 결합차수 =  $\frac{\text{bonding M.O} - \text{antibonding M.O}}{2}$

→ 결합차수 大 = 결합이 강하다 = 결합이 안정하다 = 진동수 大

③ 자기적 성질

상자기성: 홀전자 존재 → 자기장으로 끌려간다

반자기성: 전자가 모두 쌍을 이룸 → 자기장에 영향 받지 않는다 or 밀친다

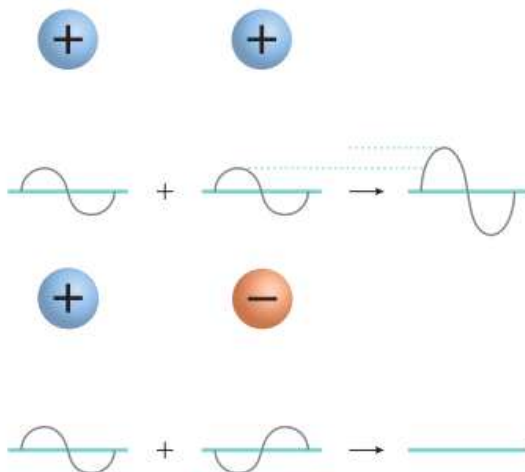
### (1) 결합성 분자 궤도함수( $\sigma$ ) (bonding M.O)

고립된 1s 궤도함수보다 낮은 에너지 상태이며 더하기 결합을 해서 생기는 분자궤도함수이다. 분자 궤도함수에 존재하는 어느 전자도 두 핵 사이의 영역에서 대부분의 시간을 보내고 있어 결합을 형성하는 데 도움을 준다.

### (2) 반결합성 분자 궤도함수( $\sigma^*$ ) (antibonding M.O)

고립된 1s 궤도함수보다 높은 에너지 상태이며, 빼기 결합으로 생기는 분자 궤도함수이다. 분자 궤도함수에 존재하는 어느 전자도 두 핵 사이의 중앙 영역을 점유할 수 없어 결합에 기여할 수 없다.

※ bonding M.O와 antibonding M.O



• 같은 위상의 1s 오비탈이 만나서 겹치면 보강간섭이어난다. (+) 결합

→ bonding M.O

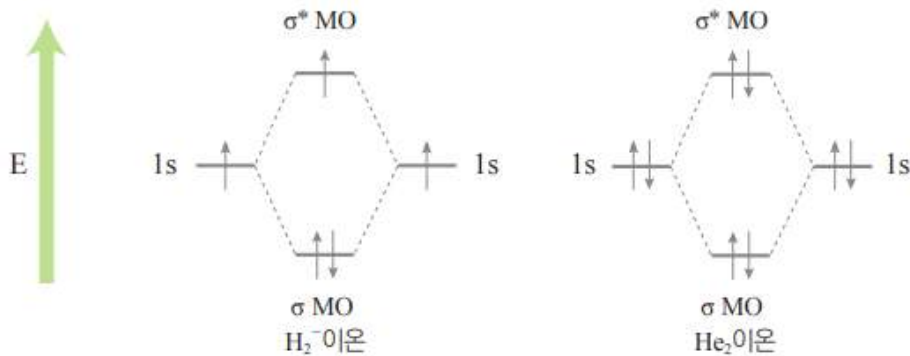
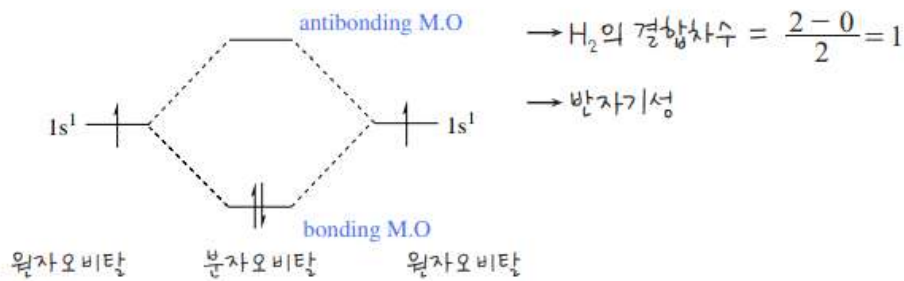
→ 에너지 낮아진다.(안정해진다).

• 다른 위상의 1s 오비탈이 만나면 상쇄간섭이어난다. (-) 결합

→ antibonding M.O, node 생김

→ 에너지 높아진다.(불안정해진다)

(1)  $H_2$



〈 안정한  $H_2^-$  이온과 불안정한  $He_2$  분자의 MO도형 〉

$H_2^+$ 은  $H_2$ 의 분자오비탈에서 전자 1개가 나간 에너지 그림을 가지며 결합 차수는 0.5이고  $He_2^+$ 도  $He_2$ 의 반결합성 분자궤도함수에서 전자 1개가 나간 에너지 그림이므로 결합 차수는 0.5이다.

$H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $He_2^+$ ,  $He_2$ 의 상대적 안정도의 순서는  $H_2 > H_2^+ > He_2^+ > He_2$ 의 순서이다.  $H_2^+$ ,  $He_2^+$ 는 결합 차수가 0.5로 같으나  $He_2^+$ 은 결합성 분자궤도함수에 짝진전자가 있어서 전자 간의 반발력이 있어서  $H_2^+$ 보다 불안정하다.

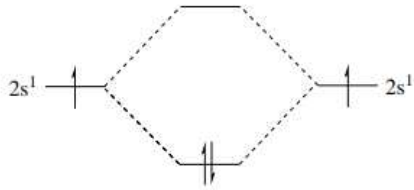
cf) 결합차수가 크다 = 결합에너지가 크다 = 기준진동수가 크다 = 결합이 강하다 = 결합이 안정하다 = 결합이 짧다

## 자기적 성질

상자성(paramagnetic)이란 자기장에서 끌려가는 성질을 말하고 분자 궤도함수에 홀전자를 가지고 있을 경우에 상자성을 가지며, 반자성(diamagnetic)이란 자기장에서 영향을 받지 않는 성질을 말하고 분자 궤도함수에 존재하는 전자들이 모두 쌍을 이루고 있을 경우에는 반자성을 가진다고 한다. 위의 예에서  $H_2$ 는 반자기성,  $H_2^-$ 은 상자성을 가진다고 볼 수 있다.

(2)  $\text{Li}_2$

※ 에너지가 같거나 흡사한 것끼리 결합다. ( $1s$ 는  $1s$ 끼리,  $2s$ 는  $2s$ 끼리)  $\rightarrow 1s^2 \ 2s^1 \quad 1s^2 \ 2s^1$

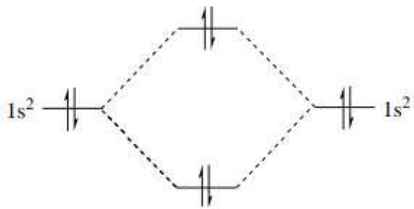


$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{4-2}{2} = 1$$

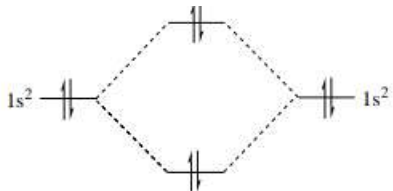
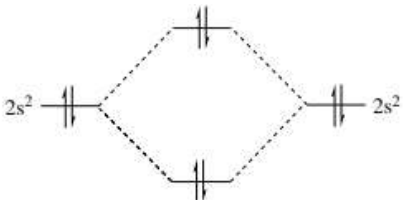
**JQ** 결합차수는 에너지준위 상 제일 위에 있는 전자만으로도 따질 수 있다.

$$\text{결합차수} = \frac{2-0}{2} = 1$$

$\rightarrow$  반자기성



(3)  $\text{Be}_2$

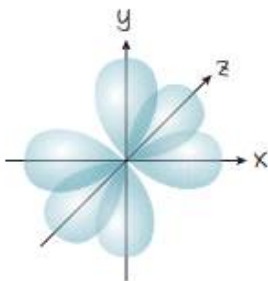


$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{4-4}{2} = 0 ; \text{존재하지 않는다}$$

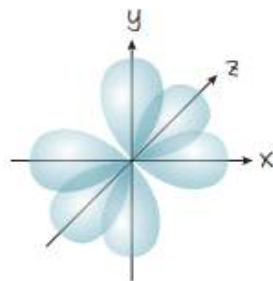
$\rightarrow$  만약 존재한다면 반자기성

## ● p오비탈의 겹침

p오비탈



p오비탈



•  $x \frac{1}{2}(p_x)$

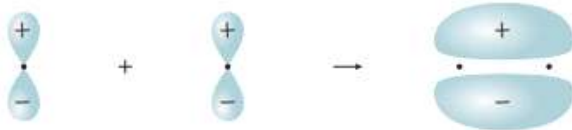


보강간섭, bonding,  $\sigma$  결합



상쇄간섭, anti bonding,  $\sigma^*$  결합

•  $y \frac{1}{2}(p_y)$

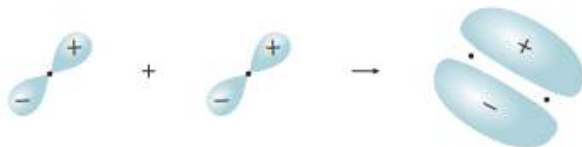


보강간섭, bonding,  $\pi$  결합



상쇄간섭, anti bonding,  $\pi^*$  결합

•  $z \frac{1}{2}(p_z)$



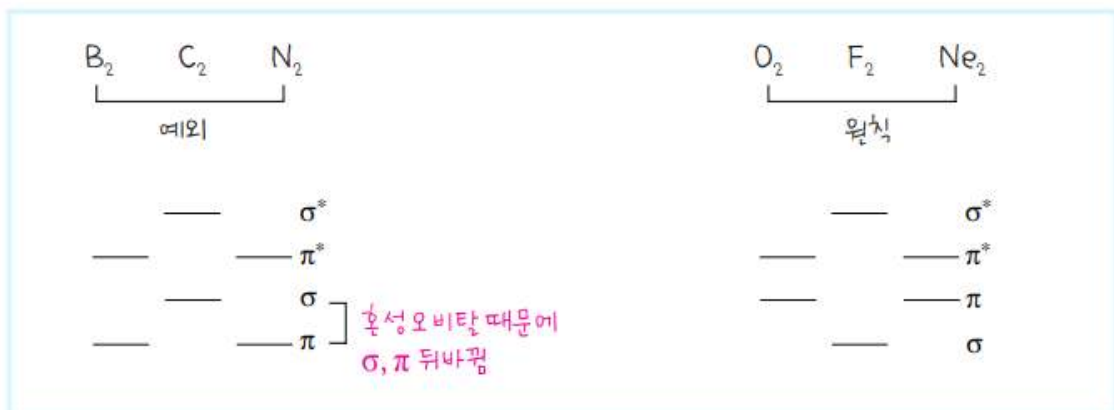
보강간섭, bonding,  $\pi$  결합



상쇄간섭, anti bonding,  $\pi^*$  결합

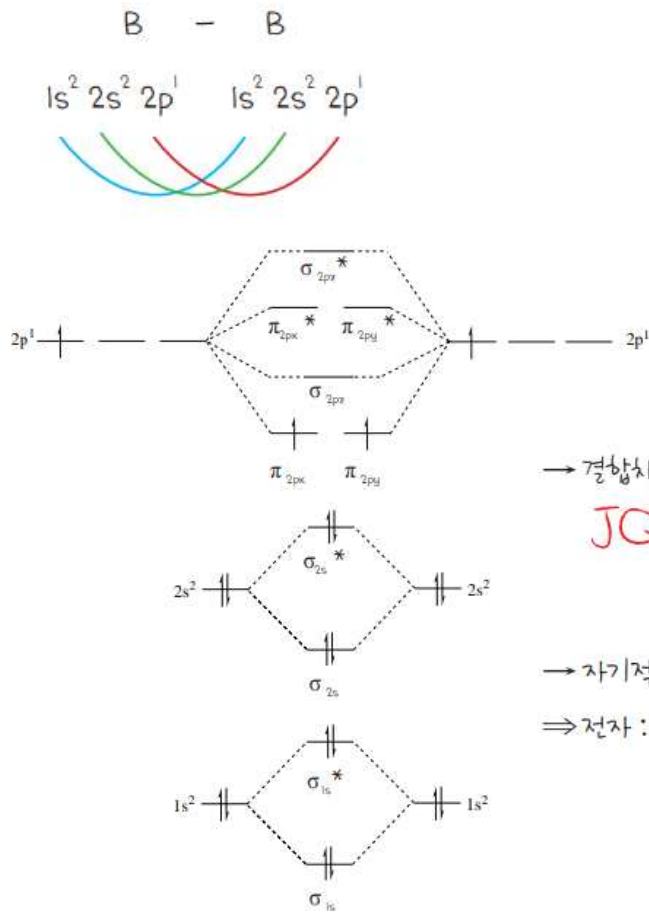
cf)  $\pi$ 결합의 마디면의 개수는 1개이고  $\pi^*$ 결합의 마디면의 개수는 2개로서 마디면의 개수가 다르다.

### ● $B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Ne_2$ 의 MOT





(1) B<sub>2</sub>



$$\rightarrow \text{결합상수} = \frac{\text{bonding M.O} - \text{antibonding M.O}}{2} = \frac{6 - 4}{2} = 1$$

JQ

요령 : p 오비탈만 따져준다 (1s<sup>2</sup>와 2s<sup>2</sup>는 전부 짝꿍이므로)

$$= \frac{\text{bonding M.O} - \text{antibonding M.O}}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

→ 자기적 성질 : 상자성 (홀 전자 존재한다)

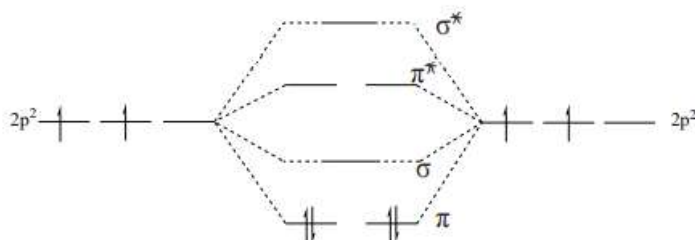
$$\Rightarrow \text{전자} : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^2 (\pi_{2px}^1 \pi_{2py}^1)$$

cf)

Highest occupied molecular orbital(HOMO) : 전자가 차 있는 오비탈 중 에너지가 가장 높은 오비탈은  $\pi_{2px}$ ,  $\pi_{2py}$ 이다.

Lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) : 전자가 차 있지 않은 오비탈 중 에너지가 가장 낮은 오비탈은  $\sigma_{2pz}$ 이다.

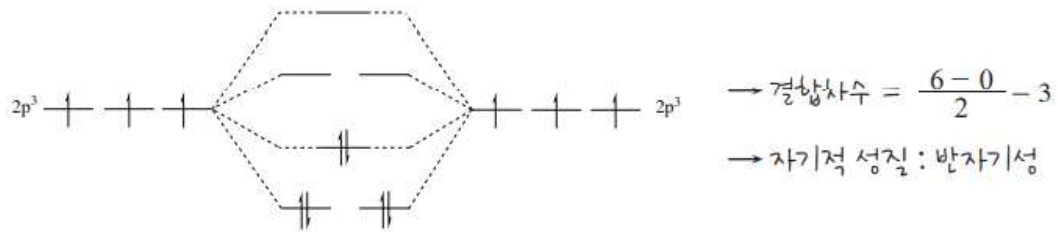
(2) C<sub>2</sub>



$$\rightarrow \text{결합상수} = \frac{4 - 0}{2} = 2$$

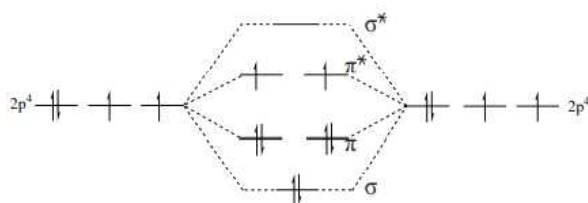
→ 자기적 성질 : 반자성

(3)  $N_2$



(4)  $O_2, O_2^-, O_2^+, O_2^{2-}$

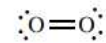
i)  $O_2$



→ 결합차수 =  $\frac{6-2}{2} = 2$

→ 자기적 성질: 상자기성

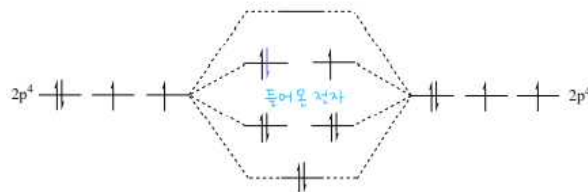
→ Lewis 구조의 한계



루이스 구조는 산소가 상자기성이라는 것을 설명하지 못한다.

그러나 MOT는 홀전자로 설명 가능하다

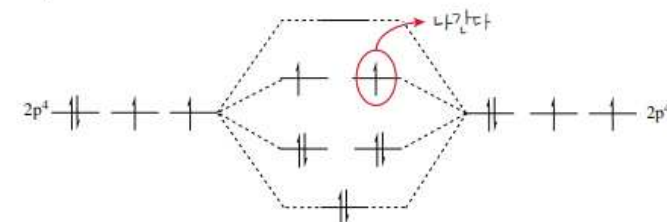
ii)  $O_2^-$



→ 결합차수 =  $\frac{6-3}{2} = 1.5$

→ 자기적 성질: 상자기성

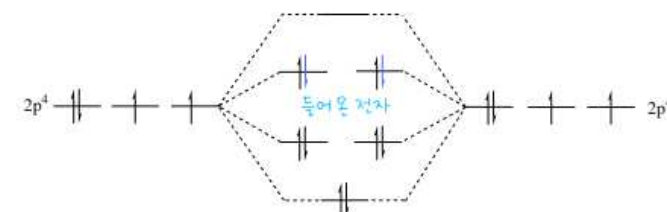
iii)  $O_2^+$



→ 결합차수 =  $\frac{6-1}{2} = 2.5$

→ 자기적 성질: 상자기성

iv)  $O_2^{2-}$

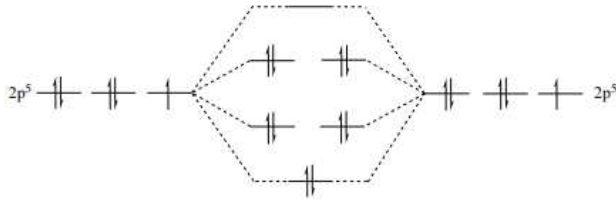


→ 결합차수 =  $\frac{6-4}{2} = 1$

→ 자기적 성질: 반자기성

$O_2^+$ 이 가장 결합 차수가 크기 때문에 기준진동수가 가장 크고,  $O_2^{2-}$ 이 전자가 모두 쌍을 이루고 있으므로 반자기성 물질이다.

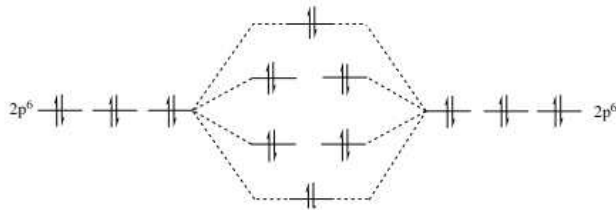
(5)  $F_2$



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{6-4}{2} = 1$$

$\rightarrow$  자기적 성질 : 반자기성

(6)  $Ne_2$



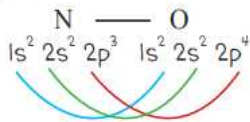
$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{6-6}{2} = 0$$

$\rightarrow Ne_2$ 란 분자는 존재하지 않는다.  
단원자 기체로 존재

$B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  의 결합 차수는 순서대로 1,2,3,2,1이며 상자성 물질은  $B_2$ 와  $O_2$ 이고 결합에너지의 순서대로 나열하면  $N_2 > C_2 > O_2 > B_2 > F_2$ 의 순서이다.  $N_2$ 는 결합 차수가 가장 크기 때문에 결합에너지가 가장 크고  $C_2$ ,  $O_2$ 는 결합 차수는 둘 다 2이나  $O_2$ 는 O원자의 전기음성도가 크기 때문에 결합을 약화시키는 경향이 있어서  $C_2$ 가 결합에너지가 크고  $B_2$ ,  $F_2$ 는 결합 차수가 둘 다 1이나  $F_2$ 의 F원자의 전기음성도가 크기 때문에 결합이 가장 약하다.

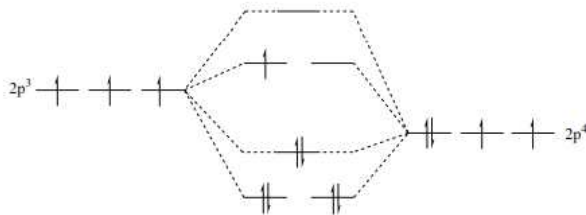
## 이종핵 원자의 MOT

(1) NO



: 전기음성도는 O가 더 크기 때문에 이원자 분자에서 전자는 “O”에 있을 때 더 안정해져 에너지 낮다

※ 이원자 분자 중 한 원자라도 산소 이전의 원자 있으면 예외의 M.O.T 배열 따라 간다



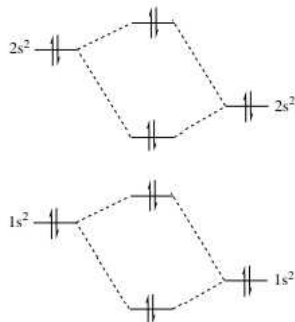
$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{5-1}{2} = 2.5 \text{ (p 오비탈만)}$$

$\rightarrow$  자기적 성질 : 상자성

※ 결합 차수는 클수록 안정하다.

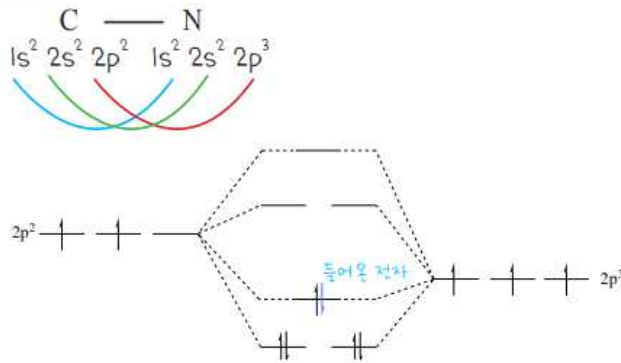
NO는 결합차수가 2.5인 반면에 전자가 하나 빠지면 결합차수는 3이 된다.

따라서 NO는  $NO^+$ 가 되려는 경향성이 있다



cf) NO의  $\sigma_{2s}$ 는 산소(O)의 2s 오비탈의 성분이 더 많다. 왜냐하면 함몬드 가설에 의해 에너지가 더 가깝기 때문이다.

(2) CN



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{5-0}{2} = 2.5$$

→ 자기적 성질: 상자성

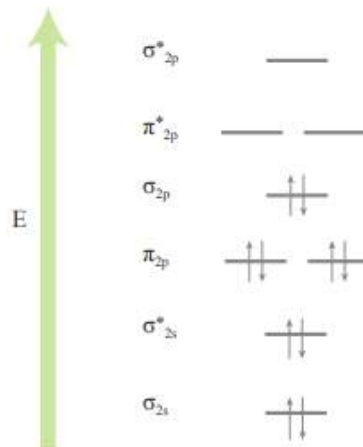
✖ 결합차수 커지는 방법은  $\sigma$ 에 전자가 하나 들어오는 것이다. 따라서 CN 상태보다  $\text{CN}^-$ 이 되려는 경향성이 있다

$$\text{CN}^- \text{의 결합차수} = \frac{6-0}{2} = 3$$

$\text{NO}^+$ ,  $\text{CN}^-$ 의 분자 궤도함수

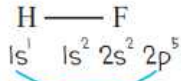
NO는 결합차수가 2.5이나,  $\text{NO}^+$ 은 결합차수가 3이므로 NO는  $\text{NO}^+$ 이 되려는 경향성을 보인다.

마찬가지로 CN의 결합차수는 2.5이나  $\text{CN}^-$ 은 결합차수가 3이므로 CN은  $\text{CN}^-$ 이 되려는 경향성을 보인다

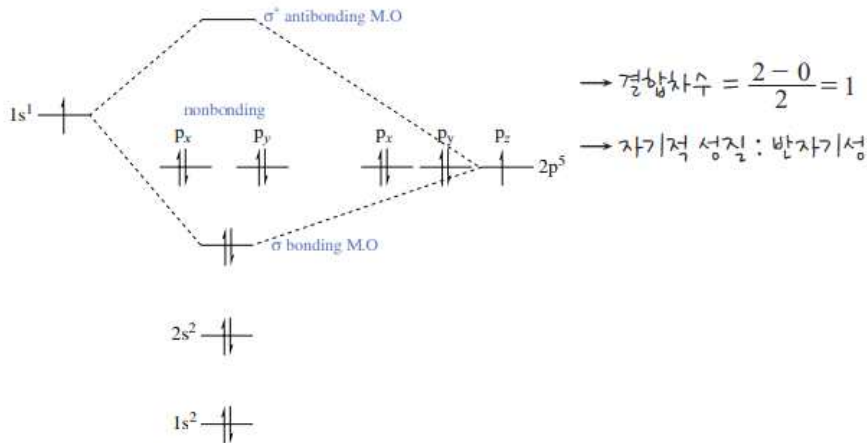


cf) CO도  $\text{N}_2$ 와 등전자이며 결합 차수는 3이다. 따라서 결합 차수가 3인 물질은  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CN}^-$ , CO이다.

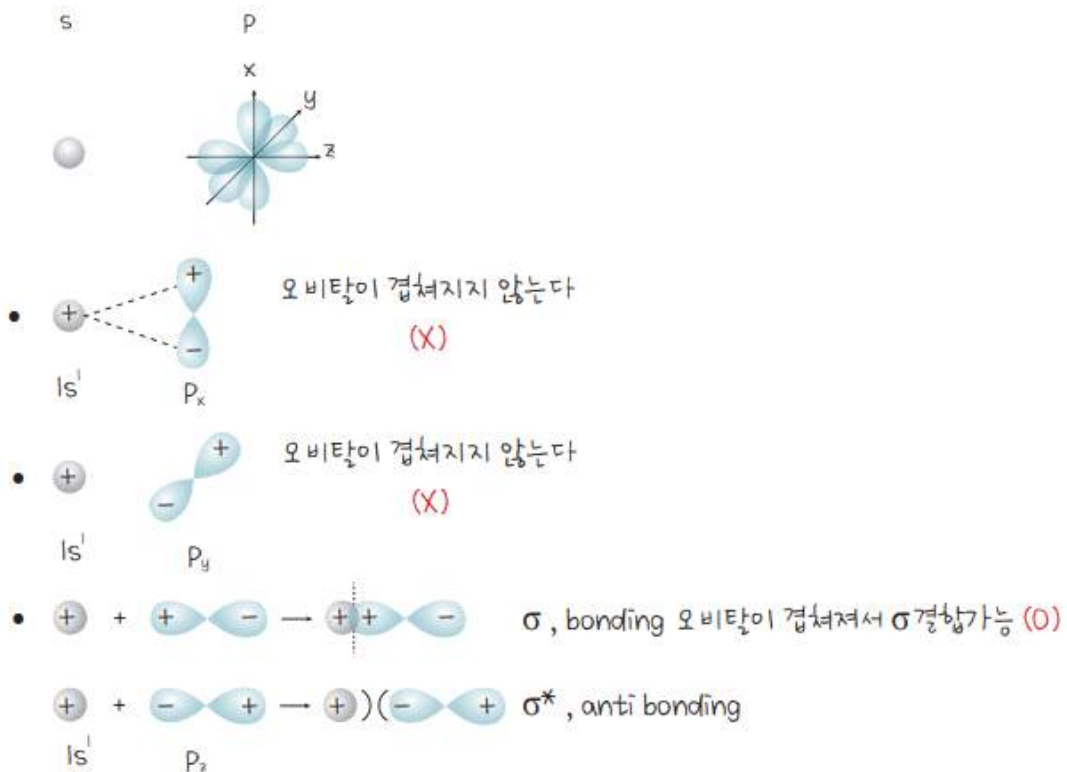
(3) HF



- 전기음성도는 H가 2.1, F가 4.0으로 차이가 많이 난다.  
 따라서 F의 에너지가 떨어져서 H의  $1s^1$ 이 F의  $2p^5$ 와 비슷하다고 알려져 있다.  
 $p_x$ 와  $p_y$ 는 MOT 형성시 겹칠 수 없어 에너지 준위는 변하지 않으며, nonbonding이라 한다.



※ H의  $1s$ 과 F의  $2p$ 의 겹침



cf) HF의 HOMO는 nonbonding(비결합성) 분자궤도 함수이다.

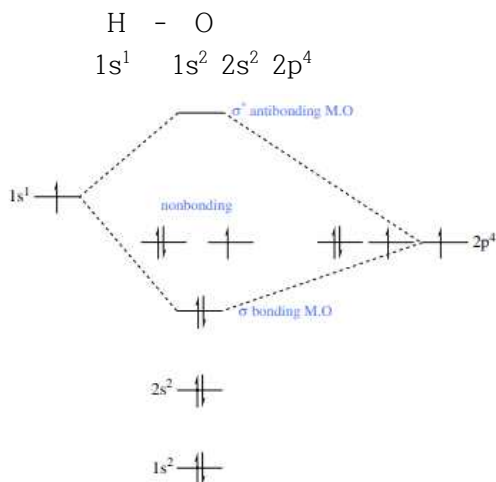


- E 준위만을 고려하여 HF, F, H의 이온화 에너지의 순서를 나타내면  $HF = F > H$ 이다. 그 이유는 HF와 F는 HF의 비결합성 분자궤도함수와 F원자 오비탈의 에너지가 같으므로 같은 에너지 준위에서 전자를 내보내기 위해 필요한 에너지인 이온화 에너지도 거의 같을 것이며 H는 가장 에너지가 높으므로 이온화 에너지가 가장 작기 때문이다.

- E 준위만을 고려하여 HF, F, H의 전자친화도의 순서는 나타내면  $F > H > HF$ 이다. 그 이유는 F원자는 홀전자가 있어서 그 위치에 전자가 들어올 것이므로 가장 낮은 에너지에 전자가 들어오게 되어 전자친화도가 가장 크며 그다음은 H원자이고 HF는 반결합성(antibonding)에 전자가 들어오므로 가장 작은 전자친화도를 가지기 때문이다.

(4) OH, OH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>

i) OH



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

→ 자기적 성질: 상자성

※ 수소의 1s 오비탈은 antibonding M.O를 더 닮았다.  
(Hammond 가설에 의해 가까운 쪽을 닮기 때문)

ii) OH<sup>+</sup>

nonbonding쪽에서 전자 1개 나간다.

$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

ii) OH<sup>-</sup>

nonbonding쪽에서 전자 1개 들어온다.

$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

⇒ 전자가 들어오고 나가는 것은 nonbonding에 있는 것으로  
결합차수는 변함이 없다.

- E 준위만을 고려하여 OH, O, H의 이온화 에너지의 순서를 나타내면  $OH = O > H$ 이고 전자친화도의 순서도  $OH = O > H$ 이다. 왜냐하면 OH의 nonbonding과 O원자는 에너지가 같으므로 전자를 제거하는데 필요한 에너지인 이온화 에너지가 거의 같으며 홀전자가 있는 위치에 전자가 들어올 때 방출하는 에너지인 전자친화도도 거의 같다. 반면 H는 가장 에너지가 높기 때문에 이온화 에너지는 가장 작고, 전자친화도도 가장 작다.