

제8장 결합: 일반 개념 Bonding: General Concepts

8.1 화학 결합의 종류

8.2 전기음성도

8.3 결합 극성과 쌍극자 모멘트

8.4 이온: 전자 배열과 크기: 이온 결합 화합물의 화학식 예측, 이온의 크기

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과: 격자 에너지 계산

8.6 공유 결합의 부분적 이온성

8.7 공유 결합: 모형: 모형: 개관

8.8 공유 결합 에너지와 화학 반응: 결합 에너지와 엔탈피

8.9 편재된 전자 결합 모형

8.10 Lewis 구조

8.11 팔전자 규칙의 예외

8.12 공명: 홀수 개의 전자를 갖는 분자들, 형식 전하

8.13 분자 구조: VSEPR 모형: VSEPR 모형과 다중 결합, 중심 원자가 두 개 이상인 분자들



8.1 화학 결합의 종류

이온 결합 (ionic bonding)

- 음이온과 양이온 사이의 정전기적 인력에 의한 결합
- 전자를 잃기 쉬운 원자 (금속)와 큰 전자 친화력을 가진 원자 (비금속)가 반응하여 이온성 물질 형성

공유 결합 (covalent bonding)

- 두 원자핵이 전자를 공유함으로써 이루어진 결합

➤ 결합 에너지

- 화학 결합을 끊는데 필요한 에너지
- 이온 간의 인력 에너지는 쿨롱의 법칙으로 계산

$$E = (2.31 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{nm}) \left(\frac{Q_1 Q_2}{r} \right)$$

E : J 단위

r : 이온 중심 간의 거리(nm 단위)

Q_1, Q_2 : 이온의 전하

예: 고체 염화 소듐에서 Na^+ 와 Cl^- 이온 중심 간의 거리가 0.276 nm이면 이온 간의 인력은?

$$E = (2.31 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{nm}) \left[\frac{(+1)(-1)}{0.276 \text{ nm}} \right] = -8.37 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (\text{여기서 음의 부호는 인력을 나타냄.})$$

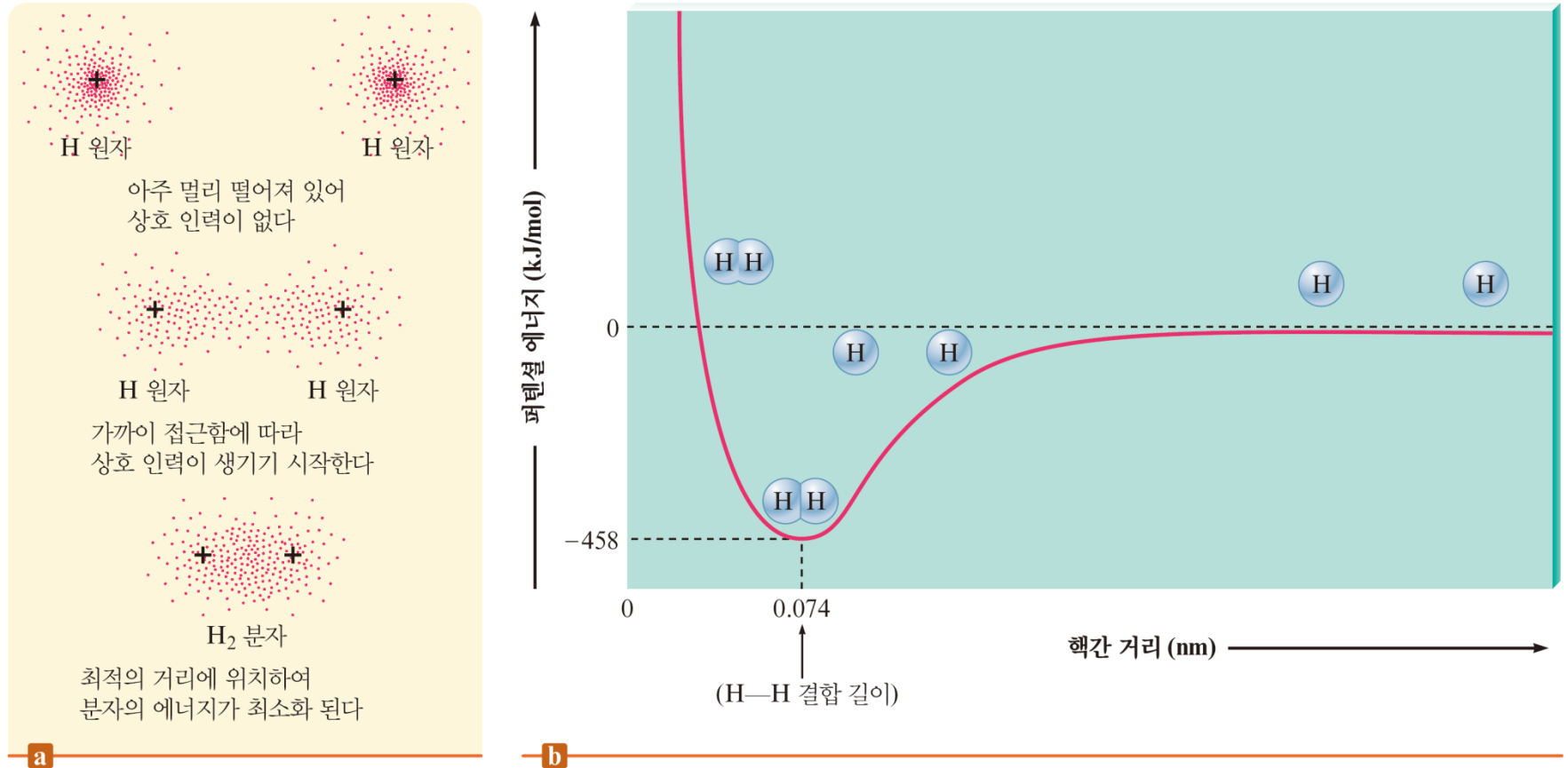
8.1 화학 결합의 종류

동일한 두 개의 원자는 어떻게 결합할 수 있을까?

- ✓ 두 수소 원자가 가깝게 접근했을 때,
 - 1) **양성자-양성자 반발력**
 - 2) **전자-전자 반발력**
 - 3) **양성자-전자 인력**에 의한 퍼텐셜 에너지가 계가 어떤 과정을 걸쳐 가장 낮은 에너지 상태가 될 때 결합을 형성함. → 수소 원자는 분자로 존재하게 됨.
- ✓ 이 퍼텐셜 에너지가 최소일 때 두 원자간 거리: **결합 길이**
- ✓ 양성자와 두 전자 간의 인력은
 - 두 양성자를 서로 가까이 있게 함.
 - 결합 길이에 해당하는 거리에서 양성자-양성자 반발력 및 전자-전자 반발력과 균형

8.1 화학 결합의 종류

그림 8.1 (a) 두 수소 원자의 상호작용. (b) 수소 핵 사이의 거리 함수로 나타낸 에너지 그림. 두 수소 원자가 접근하면(그림의 오른쪽에서 왼쪽으로 가면) 핵 간 거리가 0.074 nm (74 pm)에 이를 때까지 에너지가 감소하고, 더욱 가까워지면 핵 사이의 반발력 때문에 에너지가 증가하기 시작한다.



- H₂ 분자에서 전자들은 두 양성자에 의해 동시에 인력이 작용하여 두 핵 사이에 존재
- H₂ 분자가 일정한 에너지 (결합 에너지) 만큼 안정화되었다면 두 H 원자 사이에 결합 (공유 결합)이 형성되었다고 말할 수 있다.

8.1 화학 결합의 종류

▶ 극성 공유 결합 (polar covalent bonding)

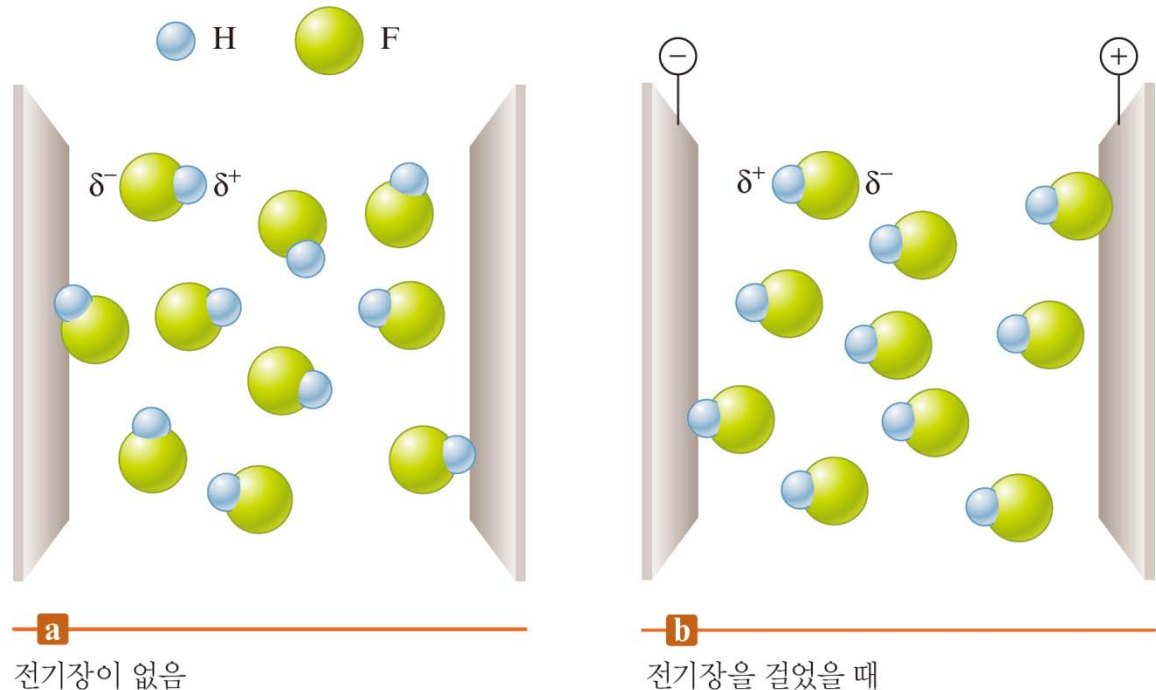
- 두 원자핵이 전자를 **불균등하게 공유함**으로써 이루어진 결합

예: 플루오린화 수소 (HF), 물 (H₂O)

∴ F 원자가 H 원자 보다 공유 전자에 대해 강한 인력
(F 원자가 H 원자 보다 **전기음성도**가 더 큼).



그림 8.2 HF 분자에 대한 전기장의 영향. (a) 전기장이 없으면 분자는 무질서하게 배열된다. (b) 전기장이 있으면 분자의 음의 말단은 양극으로, 양의 말단은 음극으로 향하여 정렬된다.



7.2 전기음성도

➤ 전기음성도 (electronegativity)

- 분자에서 공유 전자들을 자기 쪽으로 끌어당기는 원소의 능력

$$\text{H-X 결합 에너지 예측값} = \frac{\text{H-H 결합 에너지} + \text{X-X 결합 에너지}}{2}$$

✓ 실제 (측정값)과 예측되는 결합에너지의 차이 (Δ)는

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

H와 X가 동일한 전기음성도 갖는다면 $\Delta = 0$

X가 H보다 더 큰 전기음성도 갖는다면 $\Delta > 0$

→ ∴ 공유 전자는 X 원자에 더 가깝게 존재

→ 결합의 이온성 증가

⇒ 부분적으로 하전된 H와 X 사이의 인력은 더 큰 결합 강도 유발

✓ X와 H의 상대적 전기음성도는 Δ 값으로부터 정할 수 있다. (Pauling)

7.2 전기음성도

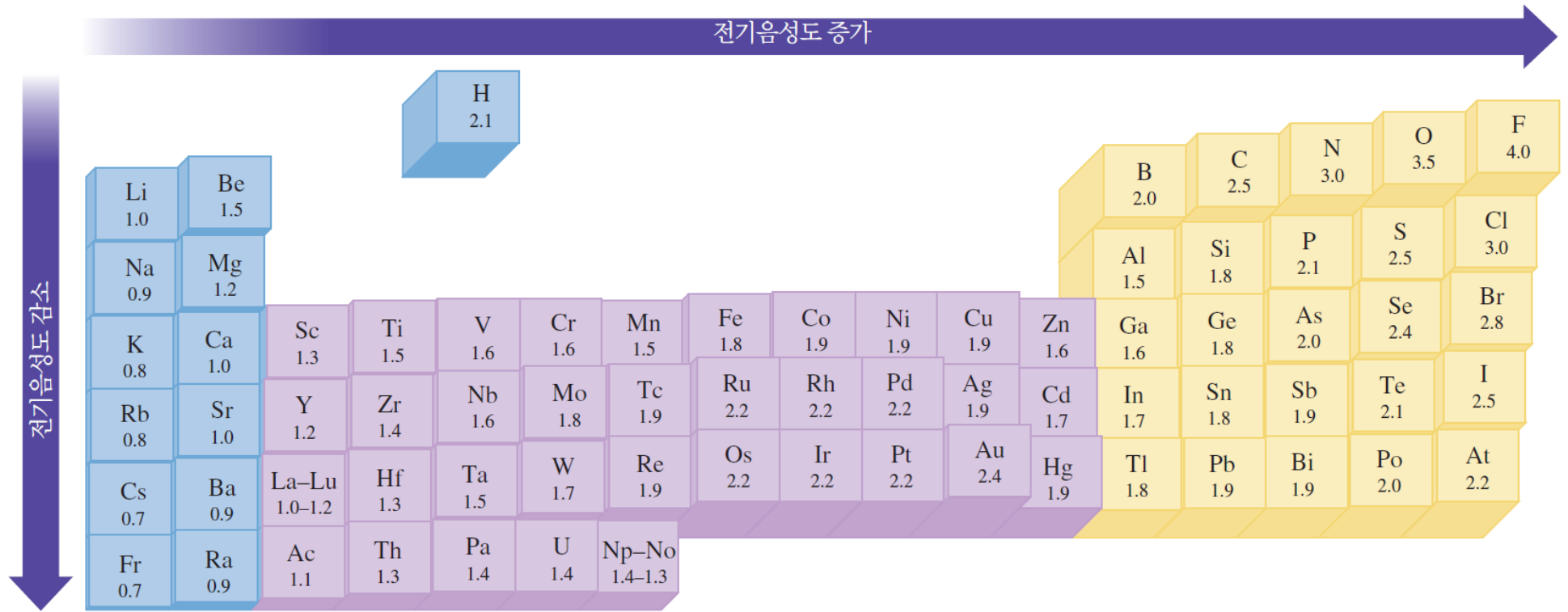
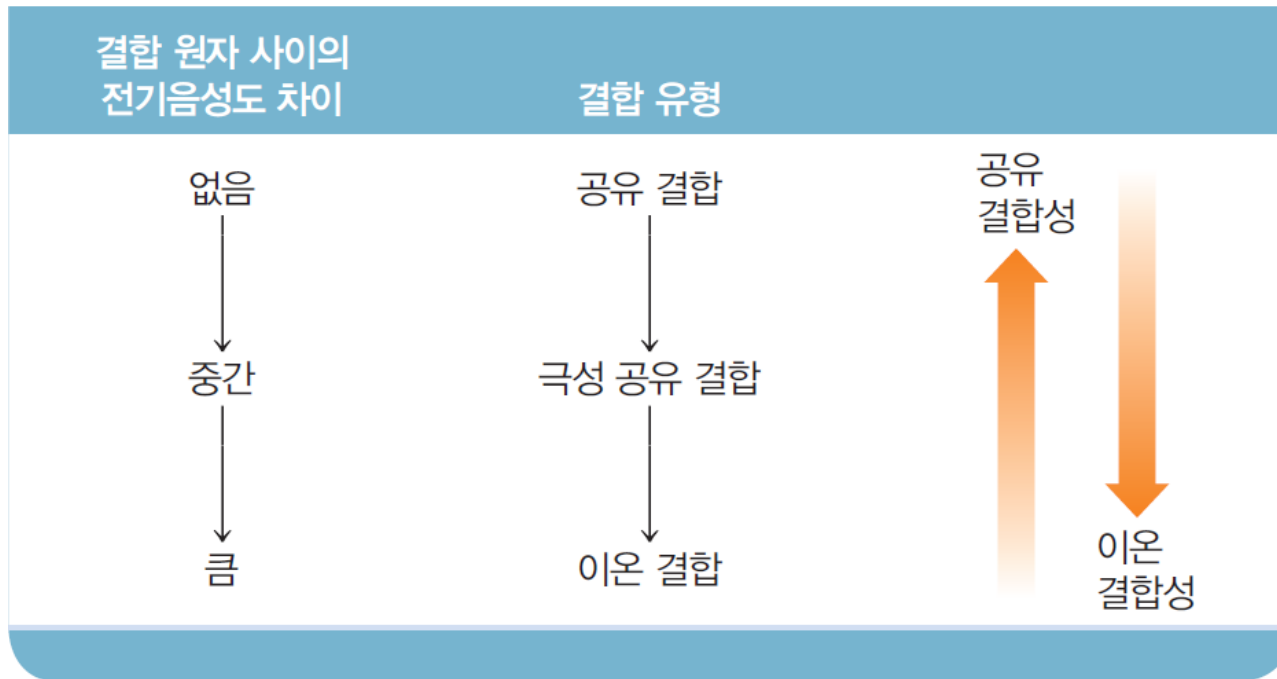


그림 8.3 Pauling의 전기음성도 값. 주기율표에서 오른쪽으로 갈수록 전기음성도가 증가하고, 족의 아래로 갈수록 감소한다.

7.2 전기음성도

표 8.1 | 전기음성도와 결합 유형 사이의 관계



7.2 전기음성도

대화형 예제 8.1

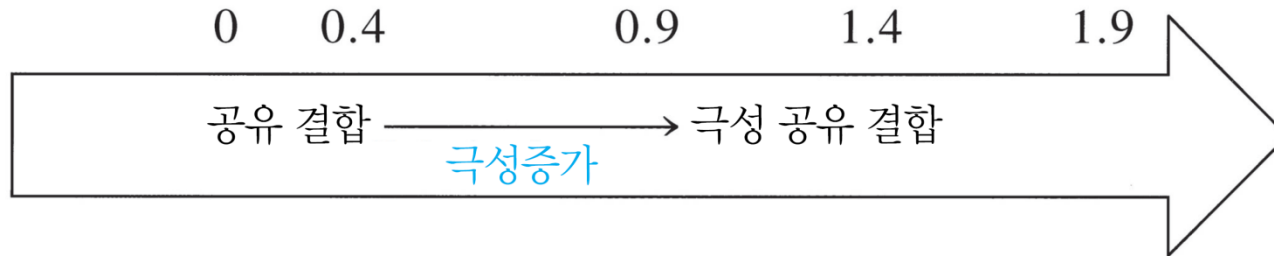
상대적 결합 극성

극성의 정도에 따라 다음 결합들을 나열하라. H—H, O—H, Cl—H, S—H, F—H.

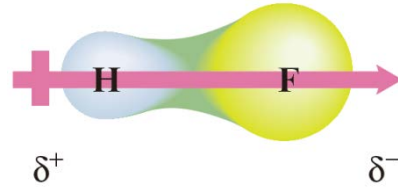
풀이 ▶



전기음성도 차이:



8.3 결합 극성과 쌍극자 모멘트



- ✓ HF와 같이 양전하 중심과 음전하 중심을 갖는 분자를 **쌍극자** (dipolar)라 하고, **쌍극자 모멘트** (dipole moment)를 가졌다고 함.
- ✓ 분자의 쌍극자 성질은 양전하 중심에서 출발하여 음전하 중심으로 향하는 화살표로 나타냄.

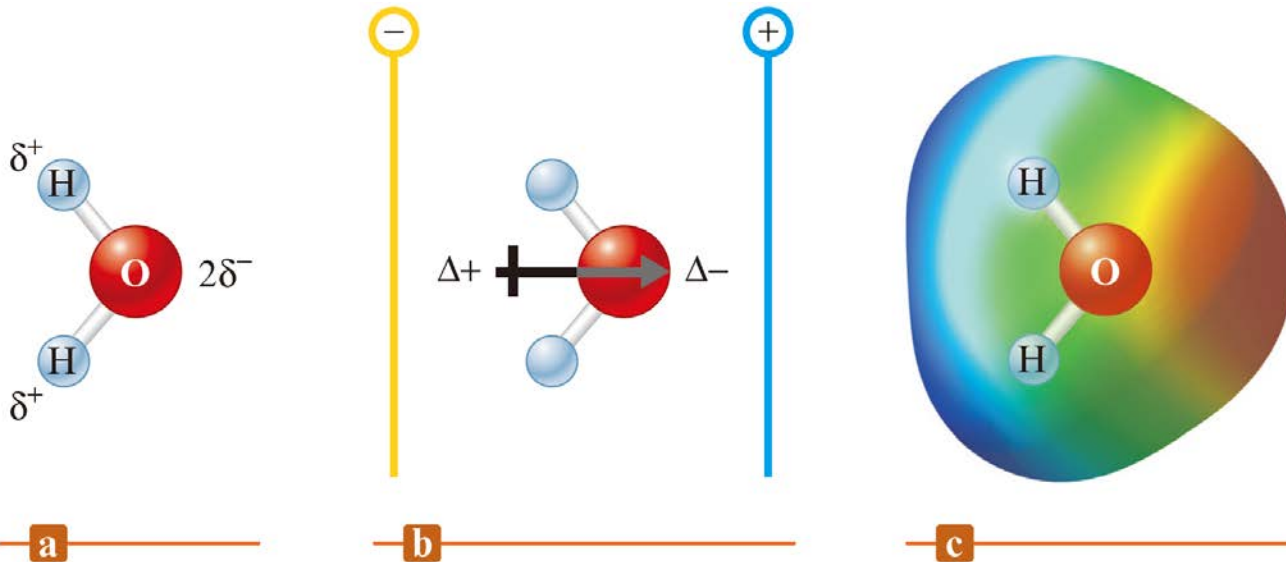


그림 8.5 (a) 물 분자의 전하 분포. (b) 전기장 속의 물 분자. (c) 물 분자의 정전기 전위 분포 그림.

8.3 결합 극성과 쌍극자 모멘트

표 8.2 | 할로젠화 수소의 쌍극자 모멘트

분자	할로젠의 전기음성도	쌍극자 모멘트(Debyes)
HF	4.0	1.86
HCl	3.0	1.05
HBr	2.8	0.82
HI	2.5	0.38

8.3 결합 극성과 쌍극자 모멘트

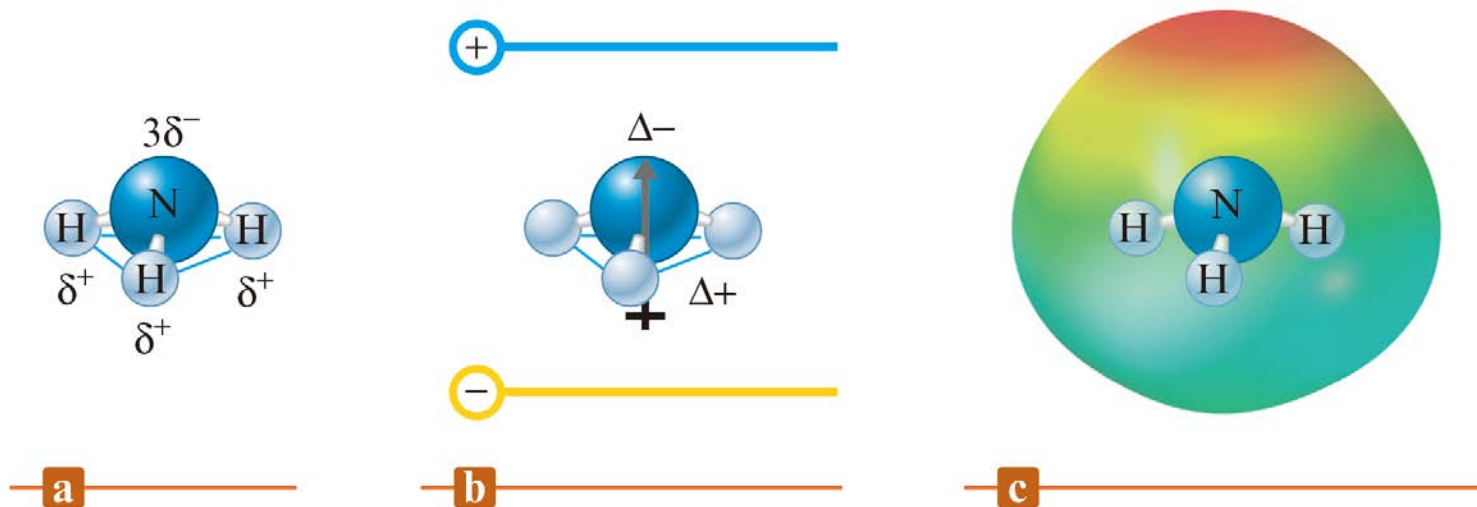
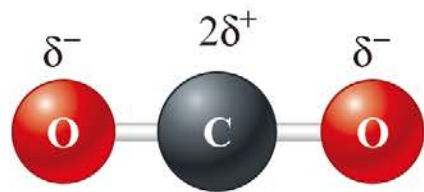


그림 8.6 (a) 암모니아 분자의 구조와 전하 분포. 질소의 전기음성도가 수소보다 크기 때문에 N—H 결합은 극성이다. (b) 전기장 속에 배열된 암모니아 분자의 쌍극자 모멘트. (c) 암모니아의 정전기 전위 분포 그림.

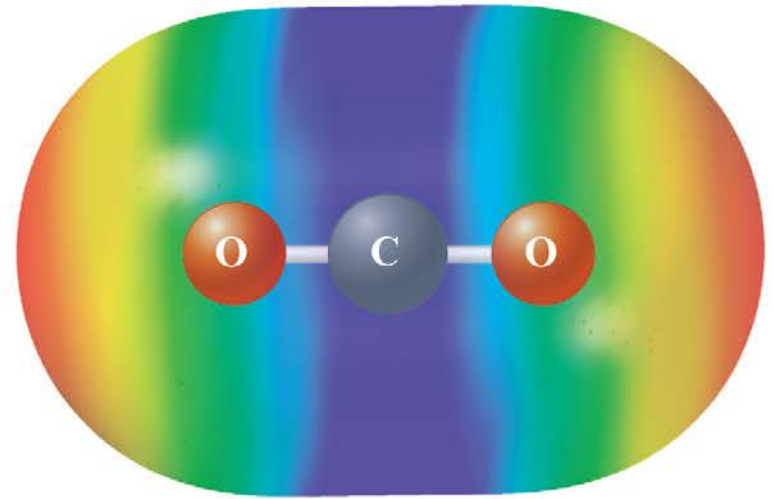
8.3 결합 극성과 쌍극자 모멘트



a



b



c

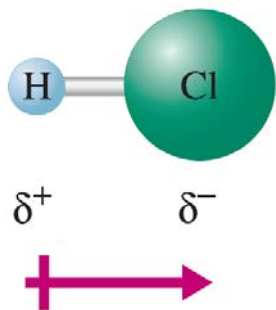
그림 8.7 (a) 이산화 탄소 분자. (b) 반대 방향으로 배열된 두 결합 쌍극자는 서로 상쇄되어 이산화 탄소는 쌍극자 모멘트를 갖지 않는다. (c) 이산화 탄소의 정전기 전위 분포 그림.

8.3 결합 극성과 쌍극자 모멘트

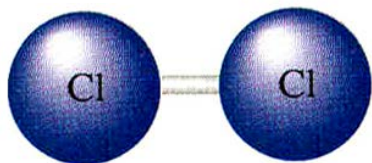
예제 8.2 결합의 극성과 쌍극자 모멘트

다음의 각 분자에 대하여 결합 극성의 방향을 표시하고, 쌍극자 모멘트를 갖는 분자를 찾아라. HCl, Cl₂, SO₃(중심의 황 원자 주위에 산소 원자가 동일하게 평면으로 배열), CH₄[중심에 탄소 원자를 가진 사면체(표 8.3 참조)], H₂S(V-자형 꼭지점에 황 원자가 위치).

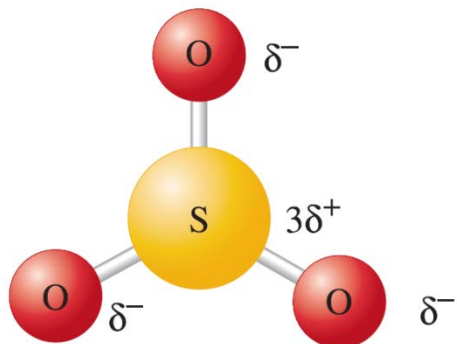
풀이 ▶



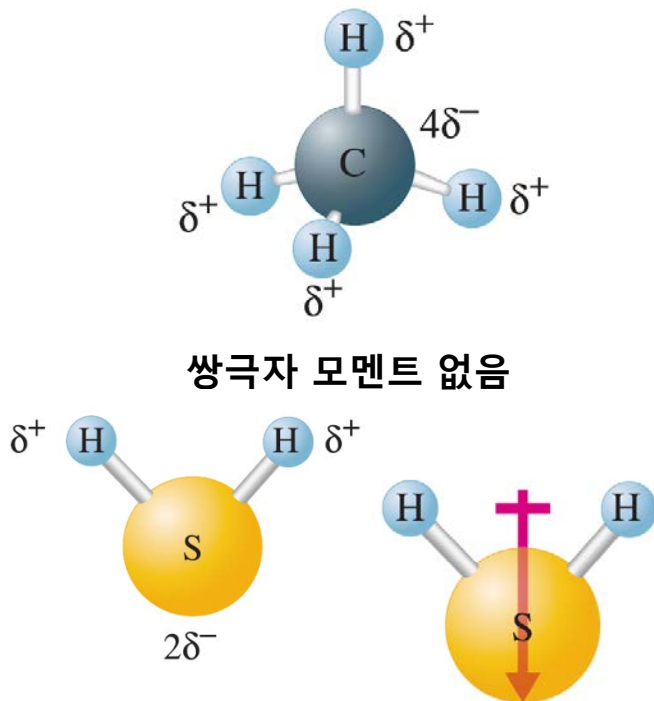
쌍극자 모멘트



비극성 공유 결합
쌍극자 모멘트 없음



쌍극자 모멘트 없음
(결합의 극성이
대칭적이라 상쇄)


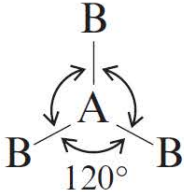
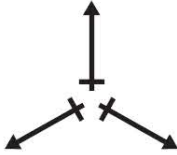
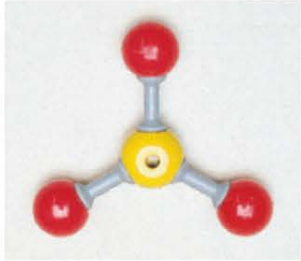
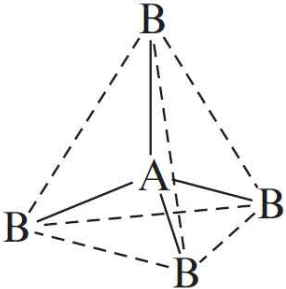
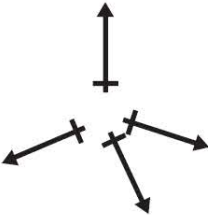



쌍극자 모멘트 없음

쌍극자 모멘트

8.3 결합 극성과 쌍극자 모멘트

표 8.3 | 극성 결합이 있지만 쌍극자 모멘트를 보이지 않는 분자의 유형

유형	일반적인 예	극성 결합들의 상쇄	구체적 예	공-막대 모형
두 개의 동일한 결합으로 구성된 선형 분자	B—A—B	\longleftrightarrow	CO ₂	
120° 떨어진 세 개의 동일한 결합으로 구성된 평면 분자			SO ₃	
109.5° 떨어진 네 개의 동일한 결합으로 구성된 사면체 분자			CCl ₄	

8.4 이온: 전자 배열과 크기

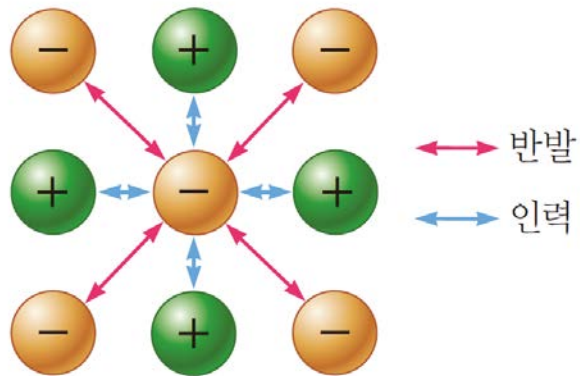
화합물의 전자 배치

- ✓ 두 개의 비금속 원자가 반응하여 공유 결합을 형성할 때, 두 원자의 원자가 오비탈에 전자가 완전히 채워지는 방식으로 전자를 공유 → 두 비금속 원자는 불활성 기체의 전자 배치를 이룸.
- ✓ 비금속 원자와 주족의 금속 원자가 이성분 화합물을 형성하기 위해 반응할 때,
 - 비금속은 음이온이 되면서 다음 불활성 기체 원자의 전자 배치를 가짐.
 - 금속은 양이온이 되면서 최외각 원자가 궤도함수가 비어 있게 됨.
→ 두 이온은 불활성 기체의 전자 배치를 이룸.

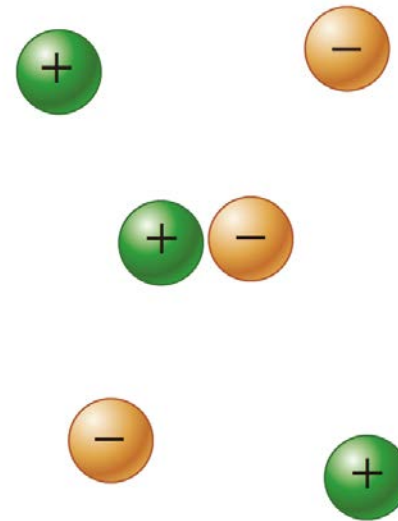
8.4 이온: 전자 배열과 크기 - 이온 결합 화합물의 화학식 예측

- ✓ 이온 화합물은 일반적으로 **고체 상태**
- ✓ 고체 이온 화합물은 **음이온-음이온과 양이온-양이온 간의 반발력을 최소화**하고 **양이온-음이온 간의 인력을 극대화**하는 방식으로 양이온과 음이온이 결합된 거대한 집합체

고체 상태의 이온 결합 화합물에서 이온들은 촘촘하게 밀집하여 있고, 많은 이온들이 동시에 상호 작용한다.

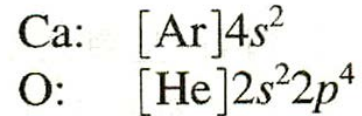


기체 상태의 이온 결합 화합물에서 이온들은 상대적으로 멀리 떨어져 있어 이온들이 큰 덩어리로 존재하지 않는다.

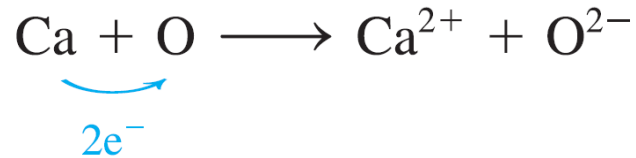


8.4 이온: 전자 배열과 크기 - 이온 결합 화합물의 화학식 예측

✓ 칼슘과 산소로부터 이온 화합물이 형성될 때를 생각해보면,



- 산소의 전기음성도(3.5)가 칼슘(1.0) 보다 훨씬 크기 때문에 화합물 내에서 전자들은 칼슘에서 산소로 이동 → 산소는 음이온, 칼슘은 양이온 형성
- 산소는 자신의 $2s$ 와 $2p$ 원자가 궤도함수를 채워 네온의 전자 배치 ($1s^22s^22p^6$)를 이루기 위해 두 개의 전자 필요 → 칼슘은 두 개의 전자를 잃어버려 아르곤의 전자 배치



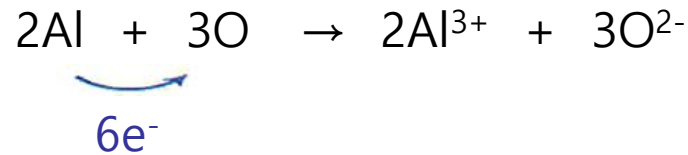
- 화합물의 실험식은 CaO가 됨.

8.4 이온: 전자 배열과 크기 - 이온 결합 화합물의 화학식 예측

✓ 알루미늄과 산소로부터 이온 화합물이 형성될 때를 생각해보자.



- 산소의 전기음성도(3.5)가 알루미늄(1.5) 보다 훨씬 크기 때문에 화합물 내에서 전자들은 알루미늄에서 산소로 이동 → 산소는 음이온, 알루미늄은 양이온 형성
- 산소는 자신의 $2s$ 와 $2p$ 원자가 궤도함수를 채워 네온의 전자 배치 ($1s^22s^22p^6$)를 이루기 위해 두 개의 전자 필요 → 알루미늄은 세 개의 전자를 잃어버려 네온의 전자 배치



- 화합물의 실험식은 Al_2O_3 가 됨.

8.4 이온: 전자 배열과 크기 - 이온의 크기

표 8.4 | 이온 결합 화합물에서 불활성 기체의 전자 배치를 갖는 일반 이온들

1A족	2A족	3A족	6A족	7A족	전자 배치
H^{-}, Li^{+}	Be^{2+}				[He]
Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	O^{2-}	F^{-}	[Ne]
K^{+}	Ca^{2+}		S^{2-}	Cl^{-}	[Ar]
Rb^{+}	Sr^{2+}		Se^{2-}	Br^{-}	[Kr]
Cs^{+}	Ba^{2+}		Te^{2-}	I^{-}	[Xe]

- 1A족 금속은 한 개, 2A족 금속은 두 개, 3A족 금속은 세 개의 전자를 잃는다.
- 비금속인 7A족은 한 개, 6A족은 두 개의 전자를 얻는다.
- 수소는 전형적으로 비금속처럼 행동한다.
 - 한 개의 전자를 얻어 H^{-} (He의 전자 배치) 형성

8.4 이온: 전자 배열과 크기 - 이온의 크기

✓ 이온의 크기를 정확히 결정하는 것은 어려움.

- 이온 반지름은 이온 화합물에서 두 이온 중심 사이의 거리를 측정하여 결정
- 다양한 이유로 동일한 이온의 크기가 약간씩 다를 수 있음.

✓ 이온 크기의 주 경향성을 알아보면,

- 양이온은 중성 원자에서 전자를 잃어서 형성되므로 그 모원자보다 작다.
- 음이온은 중성 원자에 전자를 첨가하여 형성되므로 그 모원자보다 크다.
- 불활성 기체 전자 배치를 갖는 중요한 이온들의 크기를 보면 아래로 가면서 증가

✓ 등전자 이온 (같은 수의 전자를 포함하는 이온들)

ex) O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} 들은 모두 Ne의 전자 배치 같음 (전자 10개)

양성자의 수는 O^{2-} 에서 Al^{3+} 로 가면서 8에서 13으로 증가

∴ O^{2-} 에서 Al^{3+} 로 가면서 크기가 감소

- 등전자 이온에 대한 이온의 크기는 핵 전하 Z 의 증가함에 따라 감소

8.4 이온: 전자 배열과 크기 - 이온의 크기

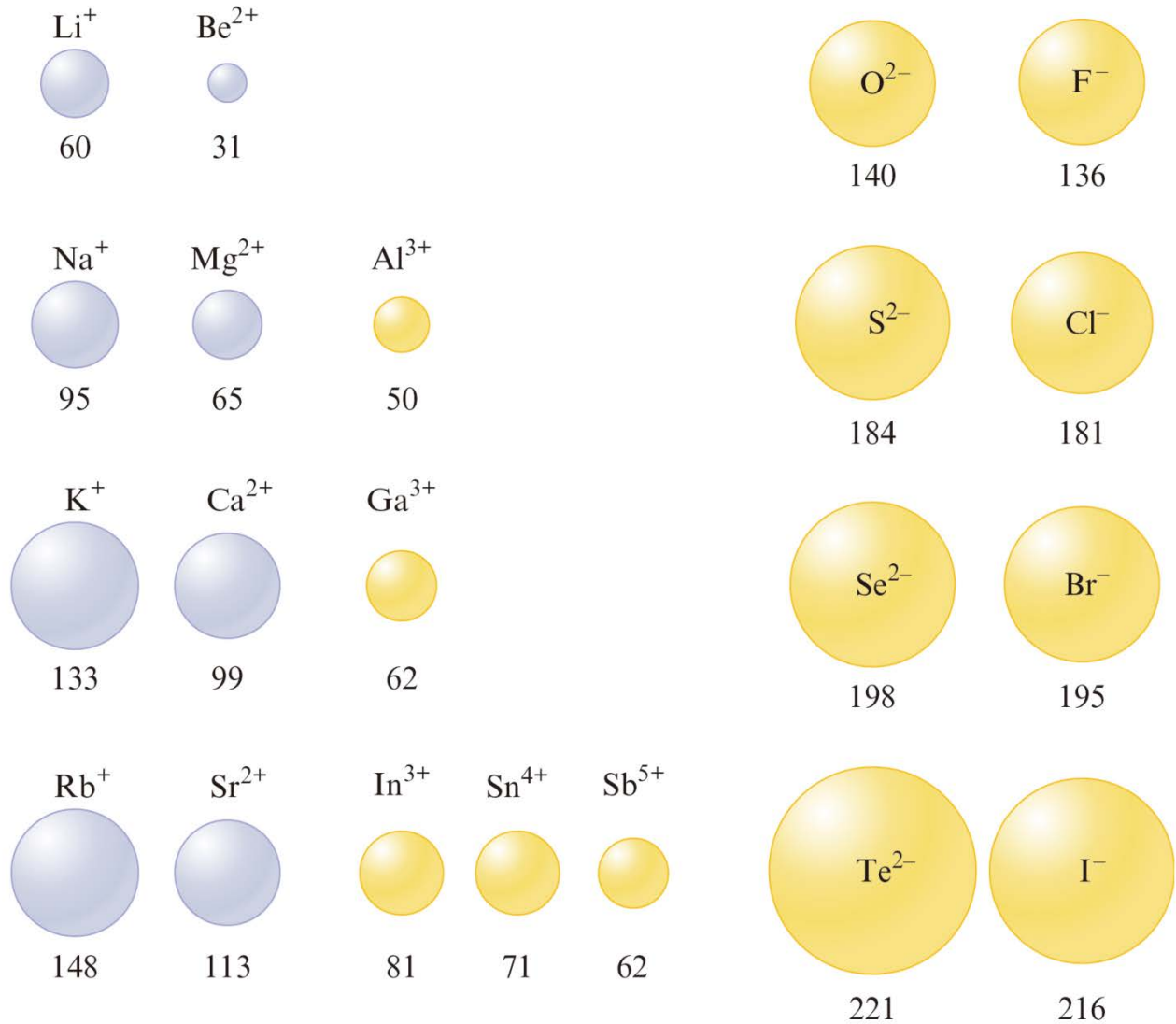


그림 8.8 주기율표에서 원소의 위치와 관련된 이온의 크기. 족에서 아래로 갈수록 이온의 크기가 증가함을 주목하라. 또한, 등전자 이온에서는 원자 번호가 증가할수록 크기는 감소한다. 이온 반지름의 단위는 피코미터이다.

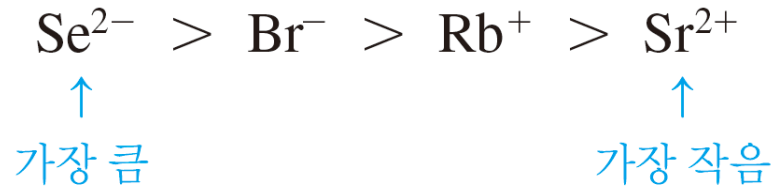
8.4 이온: 전자 배열과 크기 - 이온의 크기

대화형 예제 8.3

이온의 상대적 크기 I

Se^{2-} , Br^- , Rb^+ , Sr^{2+} 를 크기의 감소 순서로 나열하라.

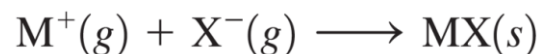
풀이 ▶ 크립톤의 전자 배치를 갖는 등전자 이온



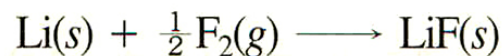
8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과

➤ 격자 에너지 (Lattice energy)

- 분리된 기체 이온들이 **이온성 고체를 형성**하기 위해 밀착될 때 **방출되는 에너지**
- **발열 과정이면 음의 값을 가짐.**
- 반대로 하전된 이온들이 뭉쳐서 형성된 이온 고체는 원래의 원소들보다 낮은 에너지를 가짐.
- 고체 상태에서 얼마나 강하게 이온들이 서로를 끌어당기고 있는지를 나타내는 척도



✓ 고체 LiF이 그들 원소로부터 형성되는 다음의 과정을 살펴보면,



1단계 고체 리튬의 승화. $Li(s) \longrightarrow Li(g)$ Li(s)의 승화 엔탈피는 161 kJ/mol

2단계 기체 상태 Li^+ 이온으로 리튬 원자의 이온화.



3단계 플루오린 분자의 해리. $\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g) \quad : 520 \text{ kJ/mol}$

F—F 결합을 끊는 데 필요한 에너지는 154 kJ/mol 필요한 에너지는 (154 kJ)/2, 즉 77 kJ

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과

4단계 기체 상태의 플루오린 원자로부터 F^- 이온의 형성.



5단계 기체 상태의 Li^+ 와 F^- 이온으로부터 고체 플루오린화 리튬의 형성.



다섯 단계를 합하면 원하는 전체 반응이 얻어지므로,

각 에너지 변화의 합은 전체 에너지 변화값

과정	에너지 변화(kJ)
$Li(s) \rightarrow Li(g)$	161
$Li(g) \rightarrow Li^+(g) + e^-$	520
$\frac{1}{2}F_2(g) \rightarrow F(g)$	77
$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g)$	-328
$Li^+(g) + F^-(g) \rightarrow LiF(s)$	-1047
전체: $Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \rightarrow LiF(s)$	-617 kJ (LiF 몰 당)

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과

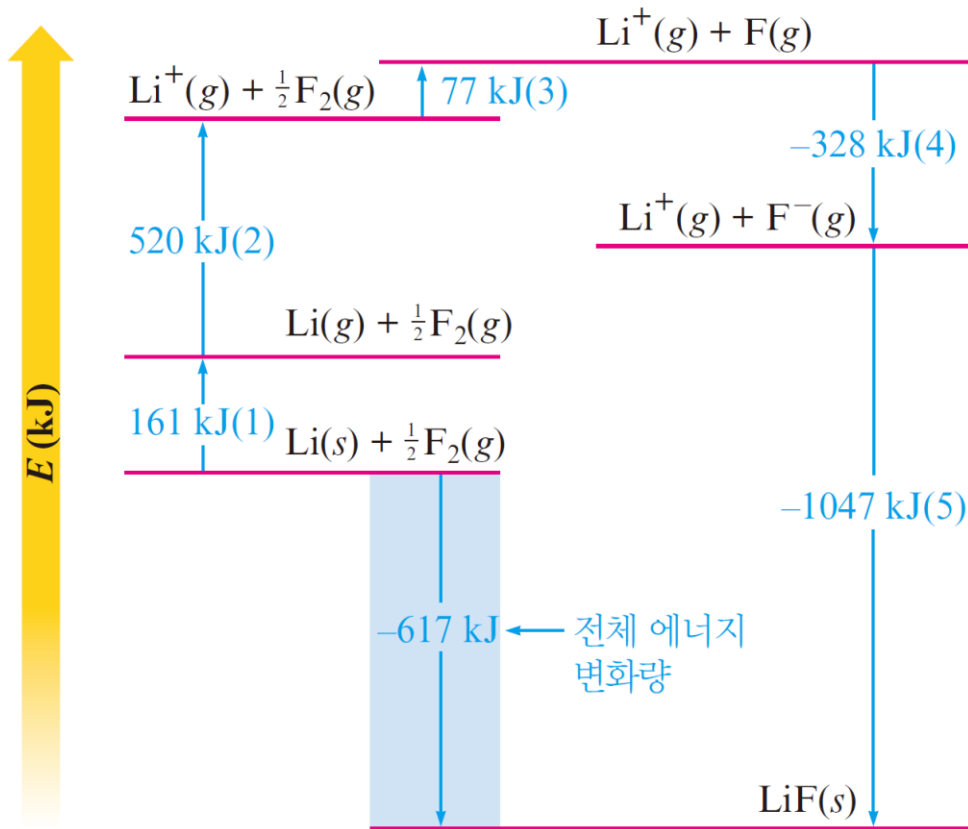
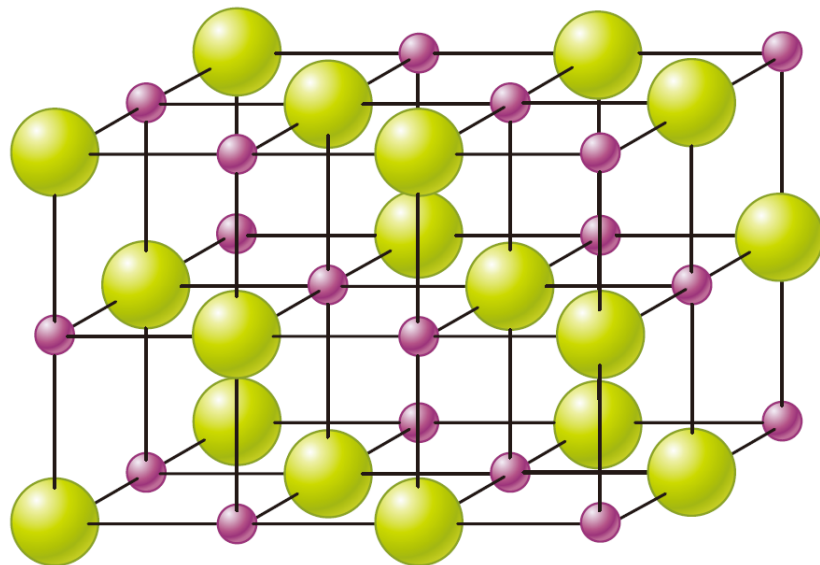


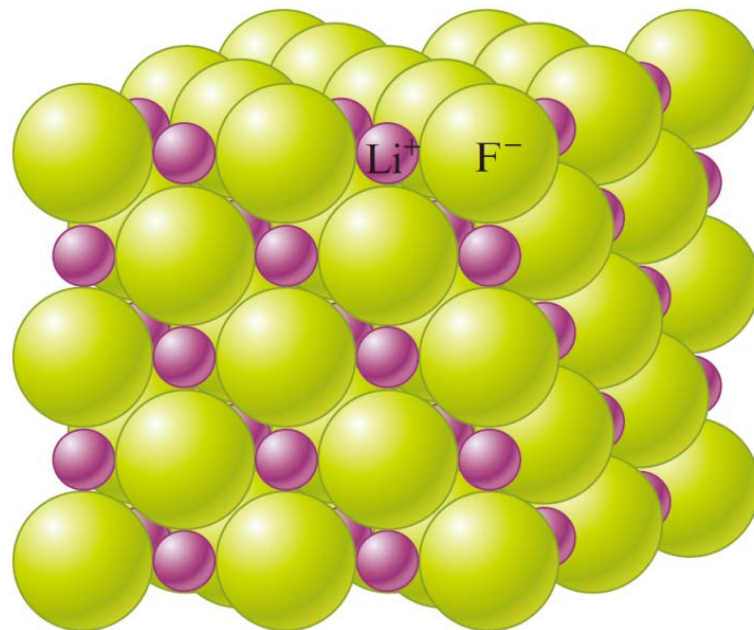
그림 8.9 원소들로부터 고체 플루오린화 리튬이 형성되는 과정의 에너지 변화. 괄호 안의 숫자는 이 책의 본문에서 설명한 반응 단계이다.

- ✓ 리튬과 플루오린 원소로부터 고체 플루오린화 리튬이 생성되는 것은 대단히 발열적임.
→ 큰 음의 격자 에너지 때문
- ✓ 플루오린 원소에서 F^- 가 형성될 때 방출되는 에너지 (328 kJ/mol)는 리튬으로부터 전자를 제거하기 위해 필요한 에너지 (520 kJ/mol)로 충분치 않음.
- ✓ 많은 양의 에너지는 이온들이 이온성 고체를 형성할 때 방출됨.

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과



a



b

그림 8.10 플루오린화 리튬의 구조. (a) 공 막대 모형. 각 Li^+ 이온은 여섯 개의 F^- 이온에 둘러싸여 있고, 각 F^- 이온은 여섯 개의 Li^+ 이온에 둘러싸여 있다. (b) 이온을 구로 나타냄. 이온 간의 인력이 최대가 되고 반발력이 최소가 되는 방법으로 구형의 이온들이 촘촘히 쌓여 구조가 완성된다.

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과 - 격자 에너지 계산

$$\text{격자 에너지} = k \left(\frac{Q_1 Q_2}{r} \right)$$

k : 고체의 구조와 이온의 전자 배치에 의존하는 상수

Q_1, Q_2 : 이온 전하

r : 양이온과 음이온 중심간 최소 거리

- 격자 에너지는 Q_1 과 Q_2 가 반대 부호 가질 때 음의 부호
- 이온 전하가 증가하는 만큼, 고체 내에서 이온 사이의 거리가 감소하는 만큼 더 발열적

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과 - 격자 에너지 계산

✓ NaF(s)와 MgO(s)의 생성에 필요한 에너지를 비교해 보면,

- 기체 상태의 Na⁺와 F⁻가 결합하여 고체 NaF를 만들 때 방출하는 에너지보다 기체 Mg²⁺와 O²⁻가 결합하여 MgO 고체를 형성할 때 더 많은 에너지(4배 이상 많은)가 방출
- Mg 원자에서 두 개의 전자를 제거하는 데 필요한 에너지(첫 번째 735 kJ/mol, 두 번째 1445 kJ/mol: 총 2180 kJ/mol)가 Na 원자에서 한 개의 전자를 제거하는 데 필요한 에너지(495 kJ/mol) 보다 훨씬 큼.
- O(g)에 두 개의 전자가 결합될 때 에너지(737 kJ/mol)가 필요
→ 첫 번째 전자 결합은 발열적(-141 kJ/mol), 두 번째 전자 결합은 흡열적(878 kJ/mol)
기체 산소 이온 O²⁻(g)가 안정하게 존재하지 않기에 격자 에너지는 간접적으로 얻어야 함.
- Mg⁺에서 Mg²⁺를 형성하는 것과 O⁻에서 O²⁻를 형성하는 것이 크게 흡열적인 사실을 보면 산화 마그네슘이 Mg⁺와 O⁻이온이 아니라 Mg²⁺와 O²⁻이온을 가지는 것이 이상하게 생각될 것이나, 답은 **큰 음의 값의 격자 에너지** → MgO(s)의 격자 에너지가 NaF(s)의 격자 에너지보다 더 큰 음의 값

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과 - 격자 에너지 계산

격자 에너지의 식에는 Q_1 과 Q_2 의 곱이 포함되어 있어 $2+$ 와 $2-$ 의 이온으로 된 고체의 격자 에너지는 $1+$ 와 $1-$ 의 이온으로 된 고체의 격자 에너지의 4배가 된다.

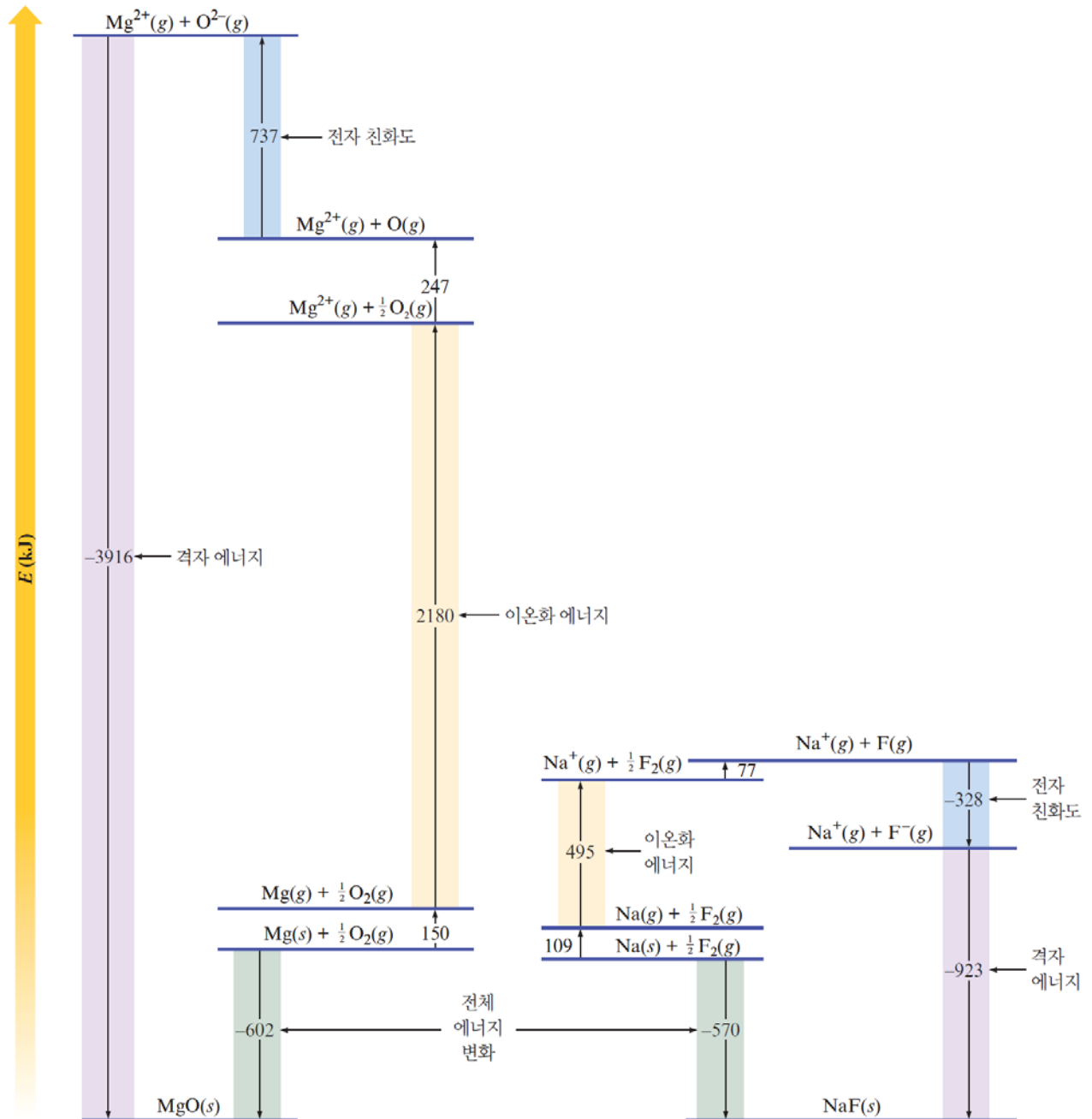
$$\frac{(+2)(-2)}{(+1)(-1)} = 4$$

MgO와 NaF에 대한 격자 에너지의 비는

$$\frac{-3916 \text{ kJ}}{-923 \text{ kJ}} = 4.24$$

8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과 - 격자 에너지 계산

그림 8.11 고체 NaF와 고체 MgO가 형성될 때의 에너지 변화 비교. MgO의 격자 에너지 (2가 이온들의 결합)가 NaF의 격자 에너지(1가 이온들의 결합)보다 큰 것을 주목하라.



8.5 이성분 이온 결합 화합물의 에너지 효과 - 격자 에너지 계산

✓ 그러면 왜 고체 NaF는 Na^{2+} 와 F^{2-} 보다 Na^+ 와 F^- 이온을 가지는가?

∴ Na^+ 와 F^- 이온이 Ne의 전자 배치를 갖기 때문에

→ Na^+ 로부터 전자 한 개를 제거할 때에 한 개의 $2p$ 전자가 제거되어야 (4560 kJ/mol 필요) 함.

F^- 에 전자 한 개를 더 채우는 데는 상대적은 높은 에너지의 $3s$ 에 전자를 채워야 함.

→ NaF의 경우, 2개로 하전된 이온을 생성하는데 요구되는 에너지가 얻어지는 격자 에너지보다 크다.

- 고체 이온 화합물의 구조와 조성을 결정하는 것은 전하수가 높은 이온이 형성될 때 필요한 에너지와, 전하수가 높은 이온이 고체를 형성할 때 방출되는 에너지의 상호 관계

8.6 공유 결합의 부분적 이온성

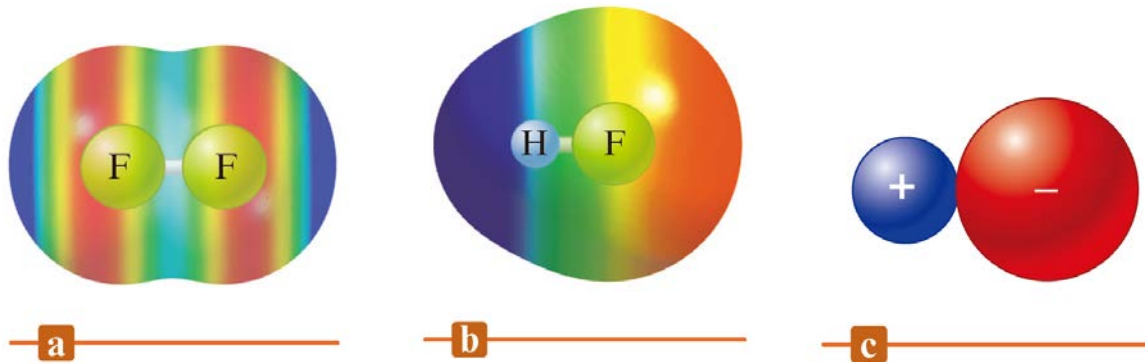


그림 8.12 가능한 결합의 세 종류. (a) 동일한 F 원자 간의 공유 결합. (b) 이온성과 공유성을 동시에 가진 극성 공유 결합. (c) 공유된 전자가 없는 이온 결합.

✓ 이온 결합과 극성 공유 결합의 차이를 얼마나 잘 구별할 수 있을까?

- 독립적인 원자쌍들 사이의 **완전한 이온 결합은 거의 없다.**
- 완전한 이온인 $X^+ Y^-$ 에 대한 쌍극자 모멘트 계산 값과 $X-Y$ 형의 분자들에 대한 쌍극자 모멘트 측정값을 비교하여 이온성 백분율을 계산

$$\text{결합의 이온성 백분율} = \frac{X-Y \text{의 측정 쌍극자 모멘트}}{X^+Y^- \text{의 계산 쌍극자 모멘트}} \times 100\%$$

8.6 공유 결합의 부분적 이온성

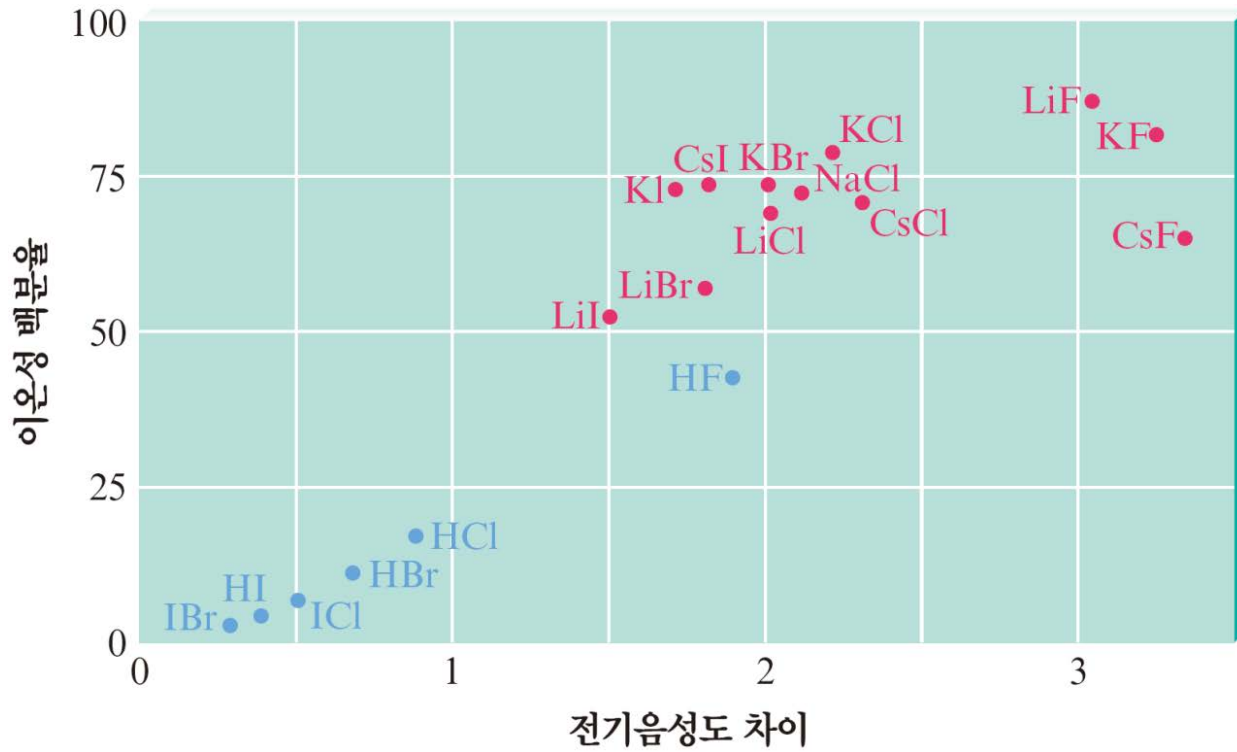


그림 8.13 공유 결합의 이온성과 구성 원자의 전기음성도 차이의 상관 관계. 이온성이 50% 이상인 모든 화합물들(붉은색)은 일반적으로 이온성 화합물로 간주한다.

- 이 그림은 **기체 상태의 화합물**의 경우임.
- 이 결과는 많은 이온의 상호 작용에 의해 끌리고 있는 이온들이 존재하는 **고체 상태**에는 반드시 적용되는 것은 아님.
- 실질적으로는 “용융되었을 때 전기를 전도하는 물질은 **이온 화합물**이다”라고 정의함.

8.7 공유 결합: 모형

➤ 화학 결합이란?

- 원자의 집합체를 하나의 단위체로 거동하게 하는 힘

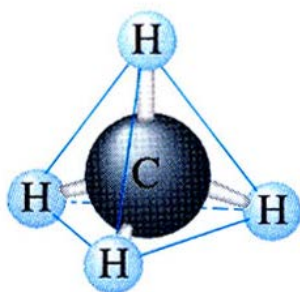
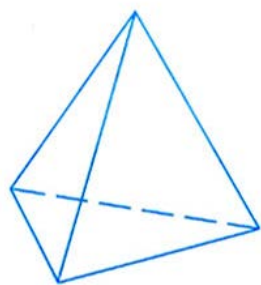
✓ 왜 화학 결합이 생길까?

- 결합은 가능한 가장 작은 에너지 상태를 찾으려고 하는 계의 경향성 결과

- 원자들의 집합체가 단독으로 존재하는 원자들보다 안정한 경우에 결합이 형성

ex) 1 mol의 기체 C 원자와 4 mol의 기체 H 원자가 1 mol의 CH₄ (메테인) 분자를 형성하는데 1652 kJ의 에너지가 방출

▪ 메테인 (CH₄)



➤ 네 개의 C-H 상호 작용 (결합)이 존재

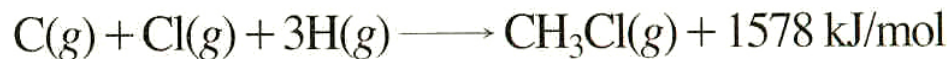
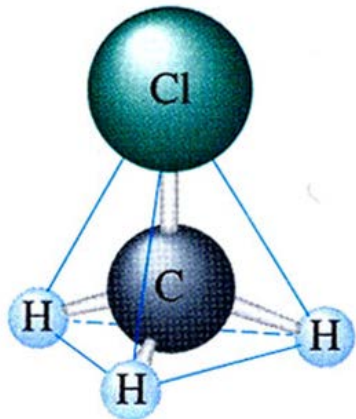
➤ CH₄의 안정화 에너지는 네 개의 C-H 결합에 동등하게 나누어짐.

➤ 평균 C-H 결합 에너지는

$$\frac{1652 \text{ kJ/mol}}{4} = 413 \text{ kJ/mol}$$

8.7 공유 결합: 모형

■ 클로로메테인 (CH₃Cl)



- 기체 클로로메테인 1mol은 결합되지 않은 원자보다 에너지가 1578 kJ 정도 낮음.
- CH₃Cl은 1578 kJ의 결합 에너지를 갖고 있음.

만약 , 기체 CH₄와 기체 CH₃Cl의 C-H 결합이 같은 결합 에너지를 갖고 있다면,

$$1 \text{ mol C—Cl 결합} + 3 \text{ mol C—H 결합} = 1578 \text{ kJ}$$

$$\text{C—Cl 결합 에너지} + 3(\text{평균 C—H 결합 에너지}) = 1578 \text{ kJ}$$

$$\text{C—Cl 결합 에너지} + 3(413 \text{ kJ/mol}) = 1578 \text{ kJ}$$

$$\text{C—Cl 결합 에너지} = 1578 - 1239 = 339 \text{ kJ/mol}$$

복습하기 모형의 기본적 성질

- » 모형은 자연이 어떻게 변화하는가에 대한 불완전한 이해에 근거한 인간의 창작물이다. 모형은 실제와 반드시 동일하지 않다.
- » 모형은 종종 맞지 않는다. 그 이유는 관찰한 현상 중 가장 핵심적 성질만 고려했기 때문이다. 모형은 상상에 근거하고 매우 단순화되어 있다.
- » 모형은 시간이 지나면 점점 복잡해진다. 모형에서 결함이 발견되면, 모형을 “수정하고” 더욱 상세하게 해야 한다.
- » 관측 또는 예측에 앞서, 모형에 사용된 가정을 이해하는 것이 중요하다. 간단한 모형은 매우 엄격한 가정을 사용하며 대략적인 정성적 정보만을 제공할 뿐이다. 간단한 모형으로 정확한 해설을 기대하는 것은 마치 목욕탕 저울을 사용하여 다이아몬드의 정확한 질량을 측정하려는 것과 같다.

모형을 효과적으로 사용하려면 모형의 강점과 약점을 이해하고 적절한 질문만 해야 한다. 원소의 전자 배치에 사용되는 쌓음(aufbau) 원리를 가지고 앞의 서술을 설명할 수 있다. 쌓음 원리 모형이 대부분 원소의 전자 배치를 정확히 예측한다고 하더라도, 크로뮴과 구리의 전자 배치는 설명하지 못한다. 크로뮴과 구리의 전자 배치는 간단한 모형으로는 예측할 수 없는 복잡한 전자의 상호작용에 기인하기 때문이다. 그러나 대부분의 원자에 잘 적용되는 간단한 모형을 버려야 한다는 것은 아니다. 모형을 사용할 때 주의가 필요할 뿐이고, 모든 경우에 잘 맞는 모형은 기대할 수 없다.

- » 모형이 잘 맞을 때보다는 맞지 않을 때에 더 많은 것을 배울 수 있다. 만약 어떤 모형의 예측이 잘못되었다면, 자연의 기본적인 성질을 잘못 이해하고 있는 것이다. 우리는 가끔 실수로부터 많은 것을 배운다(다음 화학 시험을 볼 때 이 점을 기억하라).

8.8 공유 결합에너지와 화학 반응

과정	에너지 요구량 (kJ/mol)
$\text{CH}_4(g) \rightarrow \text{CH}_3(g) + \text{H}(g)$	435
$\text{CH}_3(g) \rightarrow \text{CH}_2(g) + \text{H}(g)$	453
$\text{CH}_2(g) \rightarrow \text{CH}(g) + \text{H}(g)$	425
$\text{CH}(g) \rightarrow \text{C}(g) + \text{H}(g)$	339
	<hr/>
	합계 = 1652
	평균 = $\frac{1652}{4} = 413$

- 각각의 C-H 결합이 깨어질 때, 에너지 요구량은 각 단계마다 동일하지 않음.
- 이것은 C-H 결합이 그 환경에 민감하다는 것을 보여 줌.

분자	측정된 C—H 결합 에너지(kJ/mol)
HCBBr_3	380
HCCl_3	380
HCF_3	430
C_2H_6	410

8.8 공유 결합에너지와 화학 반응

표 8.5 | 평균 결합 에너지(kJ/mol)

단일 결합				다중 결합			
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C=C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C≡C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O=O	495
H—Br	363	N—Cl	200			C=O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—H	347	C≡O	1072
		N—O	201	S—F	327	N=O	607
C—H	413	O—H	467	S—Cl	253	N=N	418
C—C	347	O—O	146	S—Br	218	N≡N	941
C—N	305	O—F	190	S—S	266	C≡N	891
C—O	358	O—Cl	203			C=N	615
C—F	485	O—I	234	Si—Si	340		
C—Cl	339			Si—H	393		
C—Br	276	F—F	154	Si—C	360		
C—I	240	F—Cl	253	Si—O	452		
C—S	259	F—Br	237				
		Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				

* C=O(CO₂) = 799

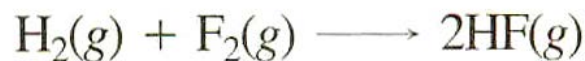
8.8 공유 결합에너지와 화학 반응

- 단일 결합: 한 개의 전자쌍을 공유한 결합
 - 이중 결합: 두 개의 전자쌍을 공유한 결합
 - 삼중 결합: 세 개의 전자쌍을 공유한 결합
- 공유된 전자쌍이 많을수록 결합 길이 짧아지고 결합 에너지 커짐.

표 8.6 | 몇 가지 결합에 대한 결합 길이와 결합 에너지

결합	결합 유형	결합 길이(pm)	결합 에너지(kJ/mol)
C—C	단일	154	347
C=C	이중	134	614
C≡C	삼중	120	839
C—O	단일	143	358
C=O	이중	123	745
C—N	단일	143	305
C=N	이중	138	615
C≡N	삼중	116	891

8.8 공유 결합에너지와 화학 반응 - 결합 에너지와 엔탈피



한 개의 H-H와 한 개의 F-F 결합이 끊어지고, 두 개의 H-F 결합을 형성하는 이 반응의 에너지 변화량은

$$\Delta H = \underbrace{\sum n \times D(\text{끊어진 결합})}_{\text{필요한 에너지}} - \underbrace{\sum n \times D(\text{생성된 결합})}_{\text{방출되는 에너지}}$$

D 는 결합 1 mol당 결합 에너지

$$\begin{aligned}\Delta H &= D_{\text{H-H}} + D_{\text{F-F}} - 2D_{\text{H-F}} \\ &= 1 \text{ mol} \times \frac{432 \text{ kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \times \frac{154 \text{ kJ}}{\text{mol}} - 2 \text{ mol} \times \frac{565 \text{ kJ}}{\text{mol}} = -544 \text{ kJ}\end{aligned}$$

1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 와 1 mol $\text{F}_2(\text{g})$ 가 반응하여 2 mol의 $\text{HF}(\text{g})$ 가 생성될 때, 544 kJ의 에너지가 방출

HF의 표준 생성 엔탈피 (-271 kJ/mol)로부터의 이 반응에 대한 ΔH 값은

$$\Delta H^\circ = 2 \text{ mol} \times (-271 \text{ kJ/mol}) = -542 \text{ kJ}$$

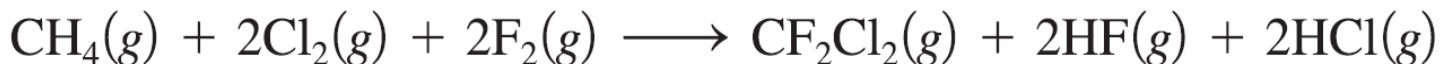
$\therefore \Delta H$ 를 계산하는 데 결합 에너지를 이용할 수 있음.

8.8 공유 결합에너지와 화학 반응 - 결합 에너지와 엔탈피

대화형 예제 8.5

결합 에너지로부터 ΔH 를 계산하기

표 8.5의 결합 에너지를 이용하여 프레온-12(CF_2Cl_2)를 생성하는 다음 반응에 대한 ΔH 를 계산하라.



풀이 ▶ $\Delta H = \underbrace{\sum n \times D(\text{끊어진 결합})}_{\text{필요한 에너지}} - \underbrace{\sum n \times D(\text{생성된 결합})}_{\text{방출되는 에너지}}$ D 는 결합 1 mol당 결합 에너지

반응물의 결합 끊기:

$$\text{CH}_4: 4 \text{ mol C—H} \quad 4 \text{ mol} \times \frac{413 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 1652 \text{ kJ}$$

$$2\text{Cl}_2: 2 \text{ mol Cl—Cl} \quad 2 \text{ mol} \times \frac{239 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 478 \text{ kJ}$$

$$2\text{F}_2: 2 \text{ mol F—F} \quad 2 \text{ mol} \times \frac{154 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 308 \text{ kJ}$$

$$\text{필요한 총 에너지} = 2438 \text{ kJ}$$

생성물의 결합 형성:

$$\text{CF}_2\text{Cl}_2: 2 \text{ mol C—F} \quad 2 \text{ mol} \times \frac{485 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 970 \text{ kJ}$$

와

$$2 \text{ mol C—Cl} \quad 2 \text{ mol} \times \frac{339 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 678 \text{ kJ}$$

$$\text{HF}: 2 \text{ mol H—F} \quad 2 \text{ mol} \times \frac{565 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 1130 \text{ kJ}$$

$$\text{HCl}: 2 \text{ mol H—Cl} \quad 2 \text{ mol} \times \frac{427 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 854 \text{ kJ}$$

$$\text{방출되는 총 에너지} = 3632 \text{ kJ}$$

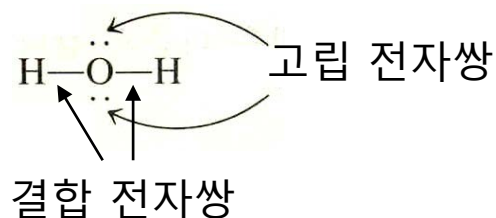
$$\Delta H = 2438 \text{ kJ} - 3632 \text{ kJ} = -1194 \text{ kJ}$$

엔탈피 변화량이 음수이므로 1 mol의 CF_2Cl_2 이 생성될 때 1194 kJ의 에너지가 방출

8.9 편재된 전자 결합 모형

➤ 편재된 전자 모형 (localized electron (LE) model)

- 분자 내의 원자들은 결합된 원자들 간에 원자 궤도 함수 들을 사용하여 전자쌍을 공유함으로써 결합을 형성
- 분자 내 전자쌍은 특정 원자 또는 두 원자들 사이의 공간에 편재되어 있다고 가정
- 특정 원자에 편재되어 있는 전자쌍들을 **고립 전자쌍** (lone pair)이라고 함.
- 원자 사이의 공간에서 발견되는 전자쌍들은 **결합 전자쌍** (bonding pair)라 함.

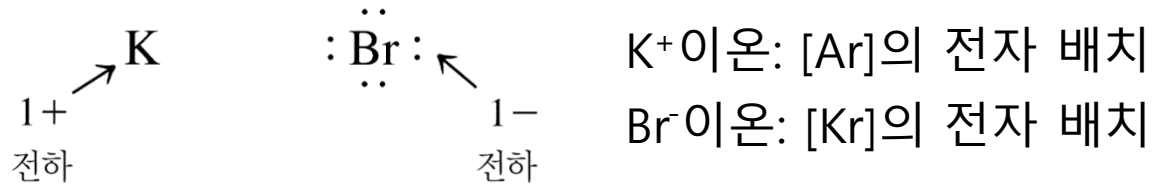


➤ 편재된 전자 모형은 다음의 세 부분으로 구성

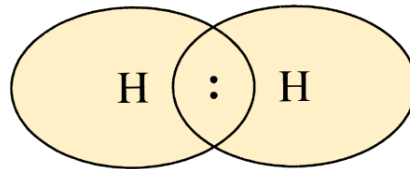
- 1) 분자에서 원자가 전자 배치에 대한 설명은 **루이스(Lewis) 구조** 사용
- 2) 분자의 구조 예측에는 **원자가 껍질 전자쌍 반발(VSEPR) 모형** 이용
- 3) 원자 궤도함수의 종류 설명 시 전자를 공유한 원자나 고립 전자쌍을 가진 원자 이용

8.10 Lewis 구조

- ✓ Lewis 구조는 분자 내에서 원자 주위에 **원자가 전자가 어떻게 배치되었나**를 나타냄.
- ✓ 안정한 화합물을 형성 → 모든 원자들이 불활성 기체의 전자 배치를 갖는다는 것
ex) 전자를 점으로 표시하여 KBr의 Lewis 구조를 쓰면



- ✓ 수소는 두 개의 전자를 공유하여 안정한 분자 형성: **이전자 규칙**(duet rule)
- ✓ 전자를 공유하여 H₂의 각 수소는 두 전자를 가짐. 즉, 채워진 원자가 껍질을 가짐.

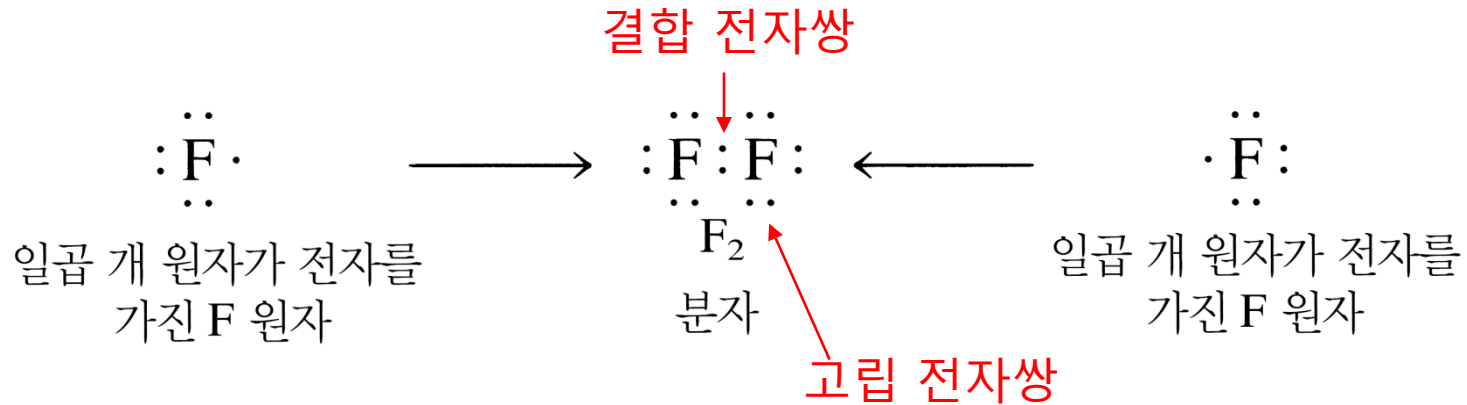


- ✓ 헬륨은 원자가 궤도함수가 이미 채워져 있어 결합을 하지 않음 (불활성 기체)

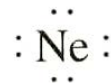


8.10 Lewis 구조

- ✓ 두 번째 주기의 C에서 F까지의 비금속은 원자가 궤도함수($2s, 2p$)가 모두 전자로 채워졌을 때, 안정한 분자를 형성함. \longrightarrow 8개의 전자 필요(팔전자 규칙, octet rule)



- ✓ Ne은 원자가 궤도함수가 이미 채워져 있어 결합을 하지 않음. (불활성 기체)



문제 풀이 전략

Lewis 구조를 작성하는 단계

1. 모든 원자에 있는 원자가 전자 수의 합을 계산하라. 어느 전자가 어느 원자에서 왔는지는 중요하지 않다. 중요한 것은 전자의 총수(*total number*)이다.
2. 결합되는 각 원자쌍 사이에 결합을 형성하기 위하여 전자쌍 한 개를 배치한다.
3. 수소에 대해서는 이전자 규칙이, 2주기 원소에 대해서는 팔전자 규칙이 만족되도록 남은 전자를 배열하라.

8.10 Lewis 구조

ex 1) 물분자의 Lewis 구조를 보면

1) 원자가 전자수의 합: $1 + 1 + 6 = 8$

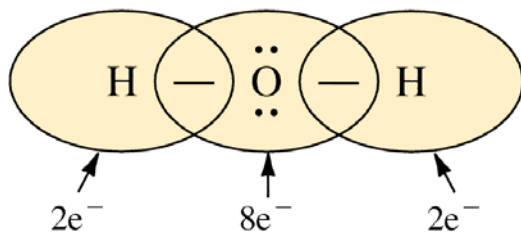
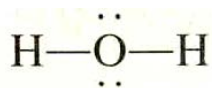


2) 결합 전자쌍을 나타내는데 선을 사용하여 두 O-H 단일 결합을 그림



3) 각 원자가 불활성 기체 전자 배치 갖도록 남은 전자 배치
수소는 두 전자로 만족, 산소는 여덟 개의 전자가 필요

→ 남은 네 개의 전자는 두 개의 고립 전자쌍으로 산소에 첨가해야 함.



각 H는 두 전자, O는 여덟 개 전자 가짐

8.10 Lewis 구조

ex 2) CO₂분자의 Lewis 구조를 보면

1) 원자가 전자수의 합: $4 + 6 + 6 = 16$

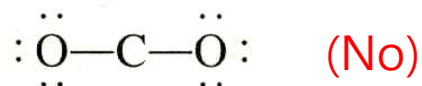


2) 결합 전자쌍을 나타내는데 선을 사용하여 두 C-O 단일 결합을 그림

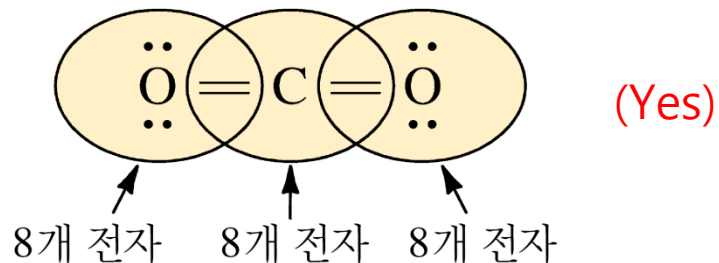


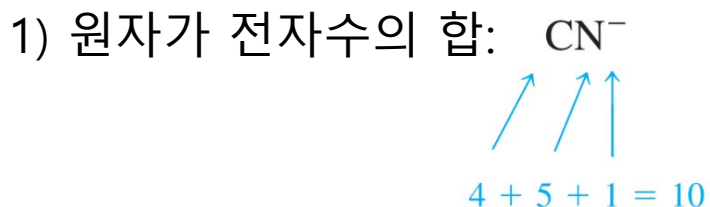
3) 각 원자가 불활성 기체 전자 배치 갖도록 남은 전자 배치
12개 전자(16-4)가 남아 있음.

여섯 개의 전자쌍을 각 산소에 세 쌍을 배치해 보면 탄소는 4 개의 전자만 가짐.

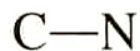


✓ C와 O 사이에 두 개의 공유된 전자쌍을 가정해 보면



ex 3) CN⁻(사이안화)이온의 Lewis 구조를 보면

2) 결합 전자쌍을 나타내는데 선을 사용하여 C-N 단일 결합을 그림



3) 각 원자가 불활성 기체 전자 배치 갖도록 남은 전자 배치
8개 전자(10-2)가 남아 있음.

아래와 같이 네 개의 고립 전자쌍을 배치하면 C와 N이 각각 6개의 전자만 가짐.



C와 N 사이에 두 개의 공유된 전자쌍을 가정하고 두 개의 고립 전자쌍을 C와 N에 한 개씩 배치하면 C와 N이 8 개의 전자를 가지므로 옳은 배치



8.10 Lewis 구조

대화형 예제 8.6

Lewis 구조 그리기

다음의 분자나 이온의 Lewis 구조를 그려라.

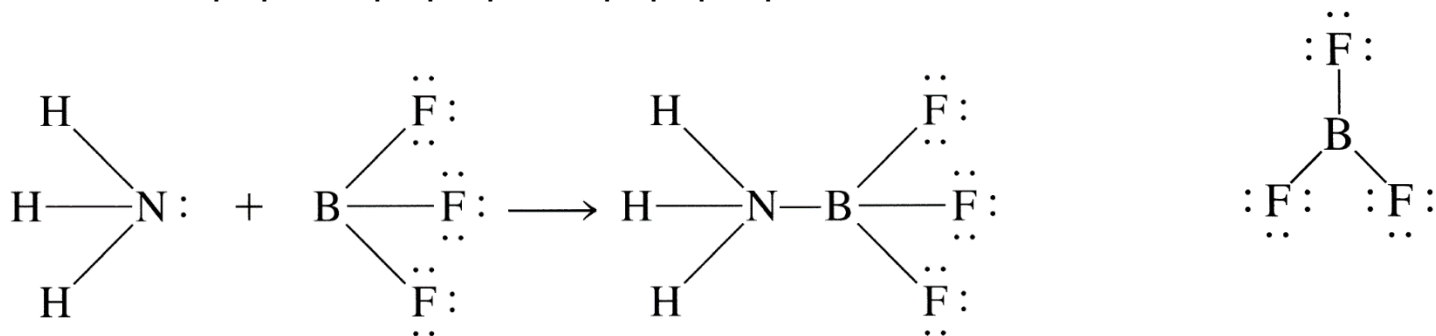
- a. HF b. N₂ c. NH₃ d. CH₄ e. CF₄ f. NO⁺

풀이 ▶

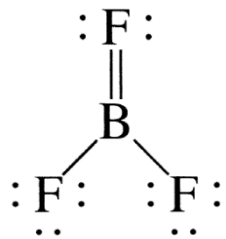
	원자가 전자의 총 수	단일 결합 그리기	남는 전자의 개수 계산	남는 전자로 불활성 기체의 전자 배치 만들기	전자의 개수 계산
a. HF	1 + 7 = 8	H—F	6	H—F̈:	H, 2 F, 8
b. N ₂	5 + 5 = 10	N—N	8	:N≡N:	N, 8
c. NH ₃	5 + 3(1) = 8	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2	$\begin{array}{c} \text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	H, 2 N, 8
d. CH ₄	4 + 4(1) = 8	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	H, 2 C, 8
e. CF ₄	4 + 4(7) = 32	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} - \text{C} - \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	24	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{—C—}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$	F, 8 C, 8
f. NO ⁺	5 + 6 - 1 = 10	N—O	8	[:N≡O:] ⁺	N, 8 O, 8

8.11 팔전자 규칙의 예외

- ✓ 붕소는 원자가 궤도함수에 6개의 전자를 갖고 화합물을 형성하는 경향이 있음.
- ✓ 상온/상압에서 삼플루오린화 붕소(BF₃)는 고립 전자쌍을 가진 H₂O나 NH₃와 격렬히 반응
→ 붕소 원자가 전자 부족 상태이기 때문



아래와 같은 이중 결합을 가진 구조는 팔전자 규칙을 만족시킬 수 있으나, 붕소가 전자 부족 원자로 행동하여 H₂O나 NH₃와 격렬히 반응하는 사실에 의하면 위의 구조가 더 적절

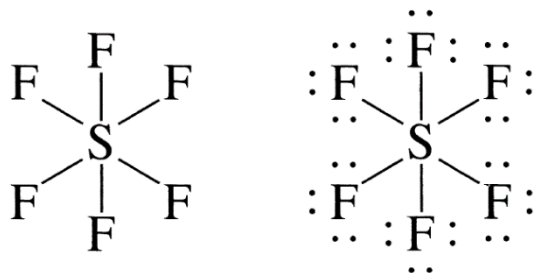


8.11 팔전자 규칙의 예외

✓ 몇몇 원자는 여덟 개보다 많은 전자를 가질 때도 있음. → 3주기 이상의 원소에서만 관측

ex) 육플루오린화 황(SF_6)의 Lewis 구조 경우,

원자가 전자의 합: $6 + (6 \times 7) = 48$ 전자



6개의 S-F 결합에 12개 전자 사용

나머지 36개는 6개의 F가 사용

이 구조에서 황은 12개의 전자로 둘러싸임 → 황은 팔전자 규칙을 초과



SF_6 에서 황 원자는 8개의 전자를 3s와 3p에 채우고, 비어 있는 3d에 네 개의 전자를 채워 그 주변에 12개의 전자를 가질 수 있음.

복습하기 Lewis 구조: 팔전자 규칙에 대한 주석

- » 2주기 원소 C, N, O 및 F는 항상 팔전자 규칙을 만족한다.
- » 2주기 원소 B, Be 원소는 자신의 원자가 오비탈에 종종 여덟 개 미만의 전자를 가진 화합물을 형성한다. 이와 같이 전자가 부족한 화합물은 반응성이 매우 크다.
- » 2주기 원소는 팔전자 규칙을 초과할 수 없는데, 그 이유는 원자가 오비탈($2s$ 와 $2p$)에 여덟 개의 전자만을 수용할 수 있기 때문이다.
- » 3주기 이상의 원소들은 팔전자 규칙을 만족할 때도 있지만, 비어있는 d 원자가 오비탈을 사용함으로써 팔전자 규칙을 초과할 수도 있다.
- » 분자의 Lewis 구조를 그릴 때, 원자들은 팔전자 규칙을 우선적으로 만족해야 한다. 팔전자 규칙을 만족한 후 전자가 남는다면, 남은 전자를 비어있는 d 원자가 오비탈을 가진 원소(3주기 이상의 원소)에 배치한다.

8.11 팔전자 규칙의 예외

대화형 예제 8.7

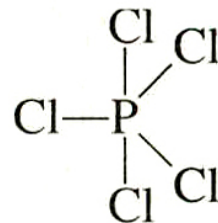
팔전자 규칙을 위반한 분자의 Lewis 구조 I

PCl_5 의 Lewis 구조를 그려라.

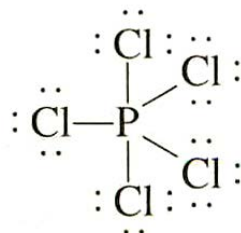
풀이 ▶ 1) 원자가 전자의 합: $5 + 5(7) = 40$ 전자



2) 결합 원자 사이에 단일 결합 그림



3) 30(40-10)개의 남은 전자를 염소 원자의 팔전자 규칙 만족 위해 배치



3주기 원소인 인은 팔전자 규칙보다 두 개의 전자를 초과한다.
이 두 개의 전자들은 3d에 들어 감.

8.11 팔전자 규칙의 예외

✓ 삼아이오딘 이온(I_3^-)의 Lewis 구조를 생각해보면.

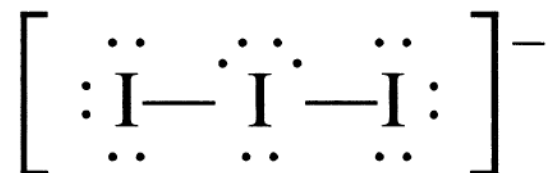
$$\begin{array}{c} \text{원자가 전자의 합: } 3(7) + 1 = 22 \\ \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \\ \quad \quad \quad I \quad -1 \text{ 전하} \end{array}$$

두개의 단일 결합 $\rightarrow | - | - |$

여기서 18($22-4$)개 전자가 남음.

몇몇 3주기 이상 원소 중 하나가 팔전자 규칙을 초과할 필요가 있을 때,

여분의 전자들을 중심 원자에 배치, 아래의 구조는 알려진 I_3^- 의 특성과 잘 일치



8.11 팔전자 규칙의 예외

대화형 예제 8.8

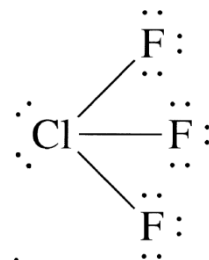
팔전자 규칙을 위반한 분자의 Lewis 구조 II

다음의 분자나 이온의 Lewis 구조를 그려라.

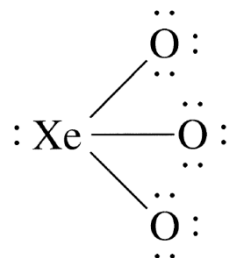
- a. ClF_3 b. XeO_3 c. RnCl_2 d. BeCl_2 e. ICl_4^-

풀이 ▶

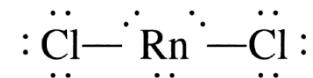
- a. 염소(3주기) 원자가 여분의 전자를 수용



- b. 모든 원자가 팔전자 규칙을 만족

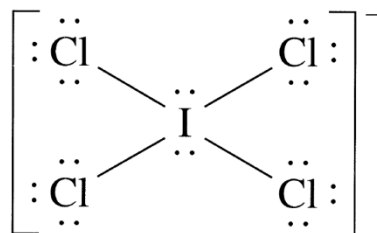


- c. 6주기 불활성 기체인 라돈이 여분의 전자를 수용



- d. 베릴륨은 전자 부족 원소 $:\ddot{\text{Cl}}-\text{Be}-\ddot{\text{Cl}}:$

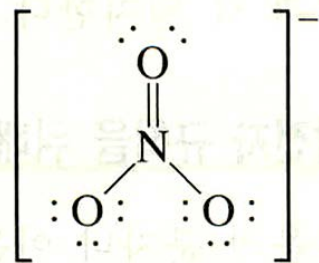
- e. 아이오딘이 팔전자 규칙 초과 원소



8.12 공명 (Resonance)

- 어떤 분자가 둘 이상의 Lewis 구조가 가능할 때 공명이 일어난다고 함.
- 분자의 적절한 전자 구조에 이들 공명 구조가 공동으로 기여함.

✓ 질산 이온(NO_3^-)의 Lewis 구조를 보면,



← 이것이 정확한 구조라면 분자에서 두 종류의 NO 결합이 관측되어야 함.

즉, 하나는 짧은 결합 (이중 결합)이고, 다른 두 개는 긴 결합 (단일 결합)

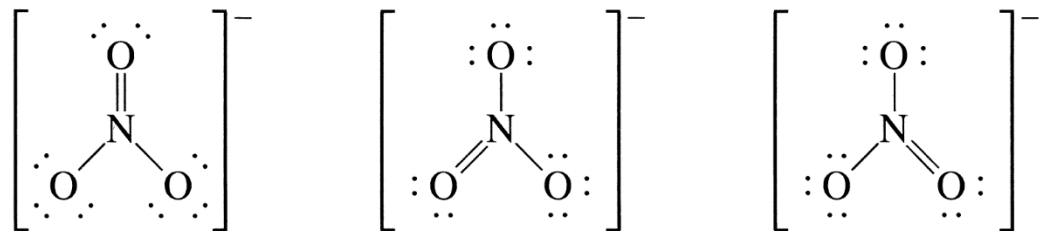
그러나,

실험적 관측 결과 \longrightarrow NO_3^- 가 단일 결합과 이중 결합의 중간 정도 길이와 세기를 갖는 NO 결합만 가짐.

8.12 공명 (Resonance)

✓ 특정한 산소 원자가 이중 결합을 갖도록 선택될 수 있는 근거는 없음.

→ 세 개의 가능한 Lewis 구조를 그릴 수 있음.



위 구조에서는 질소가 한 개의 이중 결합과 두 개의 단일 결합을 가짐.

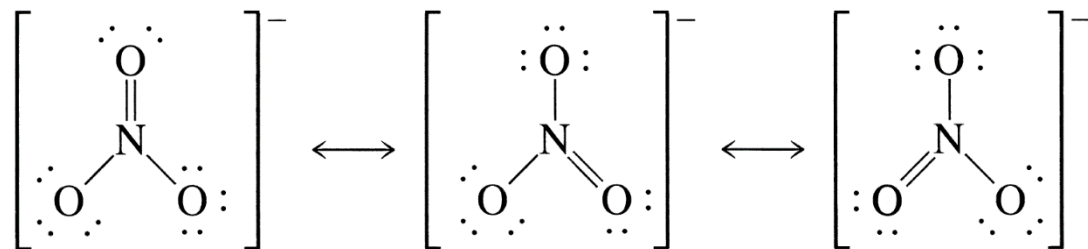
→ 실험적 관측 결과와 일치하지 않음.

→ 따라서, 세 Lewis 구조 중 어느 것 하나로 주어지지 않고,

세 개의 평균이 NO_3^- 의 올바른 Lewis 구조임.

✓ 질산 이온은 세 구조의 평균으로 존재 → 공명이 있어났으며 공명 구조(양방향 화살표 사용)는 아래와 같음. 이들 공명 구조에는 원자핵의 배열이 동일하고 단지 전자의 위치만 다름.

실제 구조는 세 공명 구조의 평균값: 전자의 비편재화



8.12 공명 (Resonance)

예제 8.9 공명 구조

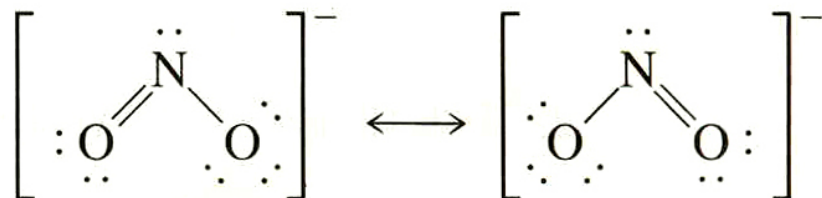
편재된 전자 모형을 사용하여 아질산 음이온(NO_2^-)의 전자 배치를 설명하라.

풀이 ▶

$5 + (2 \times 6) + 1 = 18$ 개의 원자가 전자



남은 14개 ($18-4$) 전자는 다음과 같은 공명 구조 만듦.



이 이온의 전자 구조는 공명 구조 중의 한 개가 아니고 두 공명 구조의 평균 두 개의 동일한 NO 결합(단일 결합과 이중 결합의 중간)

8.12 공명 (Resonance) – 형식 전하(Formal Charge)

- 형식 전하 = (중성 원자의 원자가 전자 수)
– (분자 내에서 그 원자에 속한 원자가 전자 수)

✓ 형식 전하 계산을 위한 가정

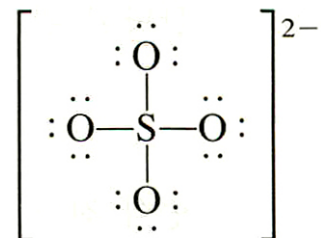
- 고립 전자쌍의 전자들은 전적으로 그 원자에 속함.
- 공유 전자쌍은 두 공유 원자에 동등하게 나눔.

(원자에 속한 원자가 전자 수)

$$= (\text{원자가 전자 수})_{\text{할당된}} = (\text{고립 전자쌍 전자 수}) + \frac{1}{2}(\text{공유 전자의 수})$$

8.12 공명 (Resonance) – 형식 전하(Formal Charge)

32개의 원자가 전자를 가진 황산 이온(SO_4^{2-})의 가능한 두 Lewis 구조를 생각해보면, 첫 번째 가능한 Lewis 구조는



$$\text{각 산소에 할당된 원자가 전자} = 6 + \frac{1}{2}(2) = 7$$

↑ 고립 전자쌍
↑ 공유전자
전자

$$\text{산소의 형식 전하} = 6 - 7 = -1$$

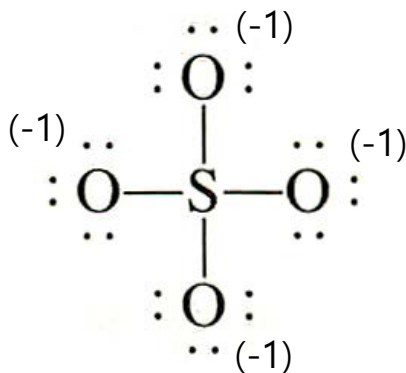
↑ 중성 O 원자의 원자가 전자
↑ SO_4^{2-} 내 각 O 원자에 할당된 원자가 전자

$$\text{황에 할당된 원자가 전자} = 0 + \frac{1}{2}(8) = 4$$

↑ 고립 전자쌍
↑ 공유전자
전자

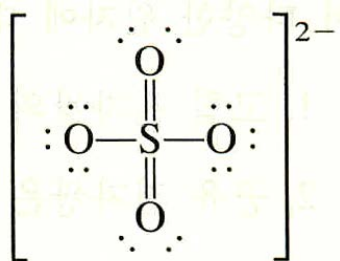
$$\text{황의 형식 전하} = 6 - 4 = 2$$

↑ 중성 S 원자의 원자가 전자
↑ SO_4^{2-} 에서 각 S 원자에 할당된 원자가 전자



8.12 공명 (Resonance) – 형식 전하(Formal Charge)

32개의 원자가 전자를 가진 황산 이온(SO_4^{2-})의 가능한 두 Lewis 구조를 생각해 보면 두 번째 가능한 Lewis 구조는



단일 결합을 가진 산소 원자:

$$\begin{aligned}\text{할당된 원자가 전자} &= 6 + \frac{1}{2}(2) = 7 \\ \text{형식 전하} &= 6 - 7 = -1\end{aligned}$$

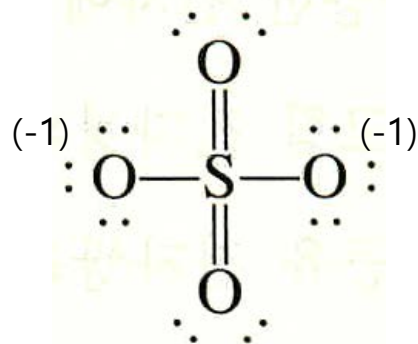
황 원자:

$$\begin{aligned}\text{할당된 원자가 전자} &= 0 + \frac{1}{2}(12) = 6 \\ \text{형식 전하} &= 6 - 6 = 0\end{aligned}$$

이중 결합을 가진 산소 원자:

$$\begin{aligned}\text{할당된 원자가 전자} &= 4 + \frac{1}{2}(4) = 6 \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \text{각 이중 결합은} \\ &\quad \text{전자 네 개씩을} \\ &\quad \text{가짐}\end{aligned}$$

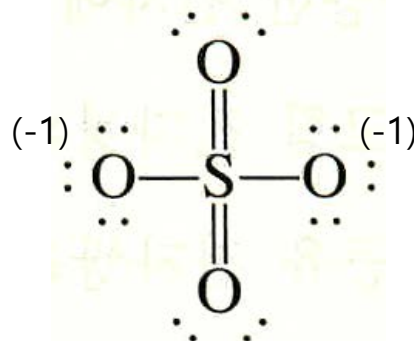
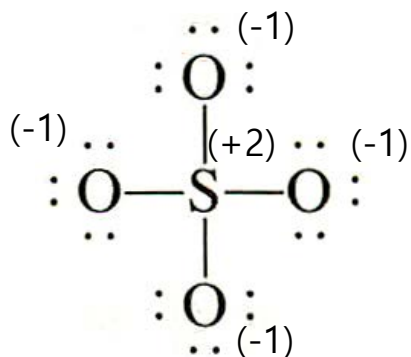
$$\text{형식 전하} = 6 - 6 = 0$$



8.12 공명 (Resonance) – 형식 전하(Formal Charge)

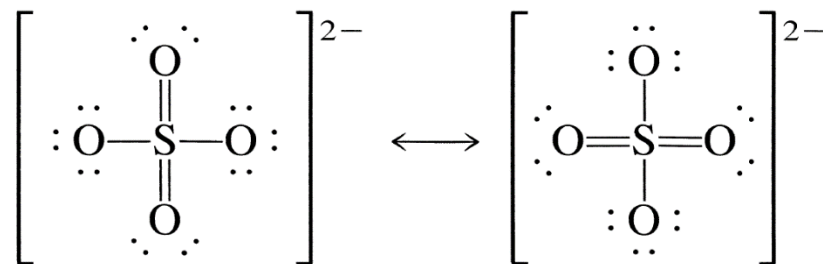
✓ Lewis 구조 평가할 때, 형식 전하에 대한 두 가지의 기본 규칙

- 분자 내 원자는 가능하면 형식 전하가 0에 가까운 값을 가지려 함. (낮은 전하의 분리)
- 음의 형식 전하는 가장 전기음성도가 큰 원자가 가질 것으로 예상됨.



낮은 형식 전하 가짐.
음의 형식 전하가 전기 음성도가 큰 O에
∴ 이 Lewis 구조가 합당

그러므로 황산 이온은 아래와 같은 공명 구조를 가질 것으로 기대됨.



형식 전하에 관한 규칙

» 원자의 형식 전하 계산:

1. 고립 전자쌍의 전자 수와 공유 전자의 반을 합하여 분자 안에서 원자에 할당된 원자가 전자의 수를 계산한다.
2. 중성 원자의 원자가 전자 수에서 할당된 원자가 전자 수를 빼서 형식 전하를 구한다.

» 분자나 이온에 있는 모든 원자에 대한 형식 전하의 합은 그 분자나 이온의 전하와 같다.

» 한 화학종에 대하여 여러 개의 Lewis 구조가 가능할 때, 형식 전하가 0에 가깝고, 전기음성도가 큰 원자에 음의 형식 전하가 부여된 구조가 그 분자 또는 이온의 결합을 가장 잘 나타낸 것이다.

- ✓ 형식 전하가 분자에서 실제 원자의 전하에 산화수보다 가깝다 하더라도, 형식 전하는 여전히 전하의 근사값만을 나타낼 뿐, 그들은 실제 원자의 전하가 될 수 없다.

8.12 공명 (Resonance) – 형식 전하(Formal Charge)

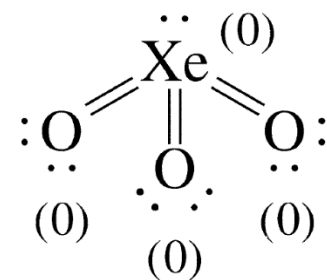
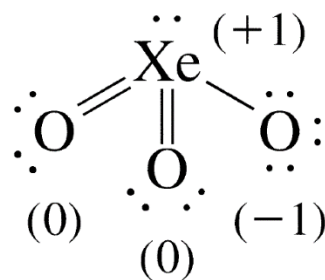
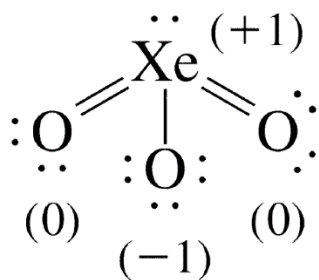
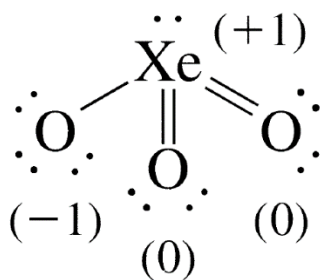
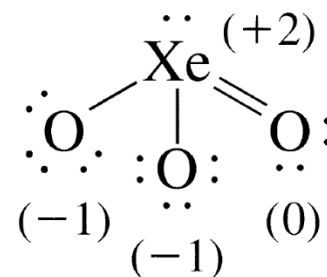
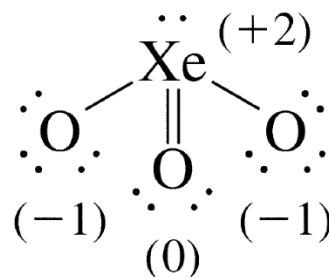
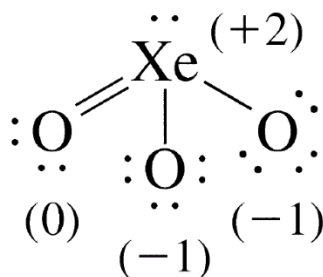
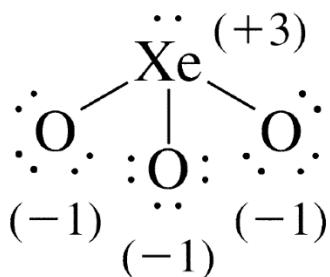
예제 8.10

형식 전하

제논(Xe)의 폭발성 화합물인 XeO_3 의 가능한 Lewis 구조를 그려라. 형식 전하를 고려할 때 어느 구조가 가장 적합한가?

풀이 ▶

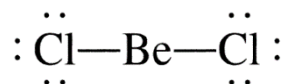
XeO_3 (26개의 원자가 전자)의 가능한 Lewis 구조는



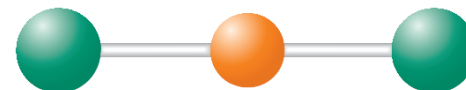
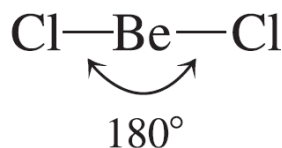
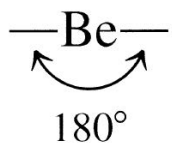
8.13 분자 구조: VSEPR 모형

➤ 원자가 껍질 전자쌍 반발 (valence shell electron-pair repulsion model)

- 원자 주위의 결합 전자쌍과 고립 전자쌍들이 가능한 한 멀리 위치함.
- 전자쌍 반발을 최소화하는 방식으로 중심 원자 주위의 구조가 결정됨.
- 비금속 원자로 된 분자 구조 예측에 유용

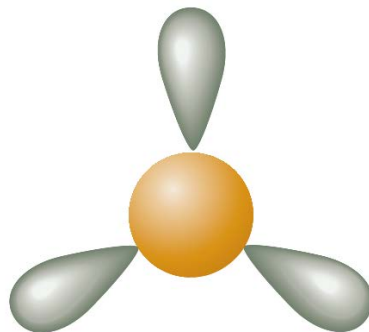
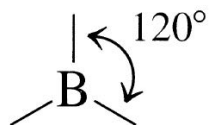
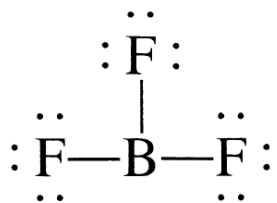


→ 베릴륨 원자의 두 개 전자쌍이 서로 반대쪽에 위치해서 180°의 각을 가질 때, 반발력이 최소

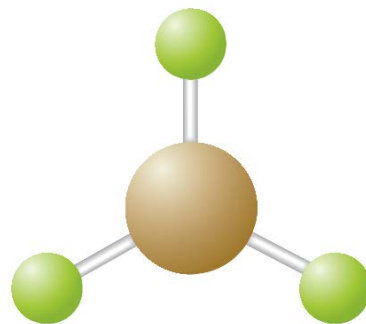
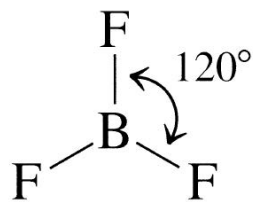


→ 베릴륨의 각 전자쌍은 염소 원자와 공유되고, 분자는 선형 구조임.

8.13 분자 구조: VSEPR 모형

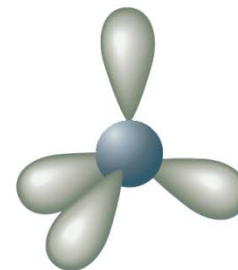
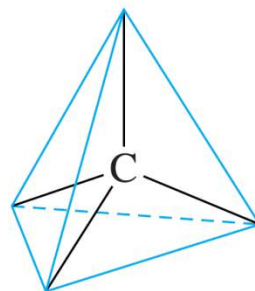
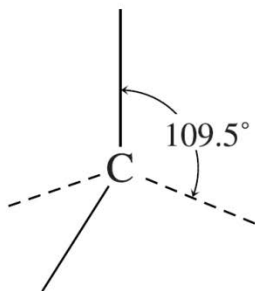
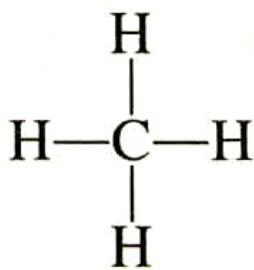


붕소 원자의 세 개의 전자쌍은 120°의 각을 가질 때 최대한 멀리 위치
각 전자쌍을 플루오린 원자와 공유하므로 분자구조는



삼각 평면 구조 (trigonal planar structure)

8.13 분자 구조: VSEPR 모형



사면체 구조 (tetrahedral structure)

중심 탄소 원자에 네 개의 전자쌍의 반발력을 최소화하는 각은 109.5°
각 전자쌍을 수소 원자와 공유하므로 분자구조는

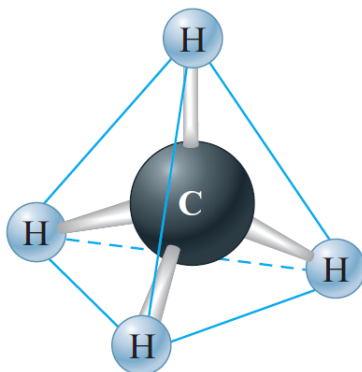


그림 8.15 메테인의 분자 구조. 전자쌍의 사면체 배열로 인해 수소 원자도 사면체로 배열하게 된다.

네 개 전자쌍들이 원자 주위에 배열될 때는 항상 사면체 구조



네 개의 동일한 풍선이 함께 밀착될 때 사면체 모양이 된다.

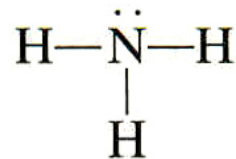
문제 풀이 전략

VSEPR 모형을 적용하는 단계

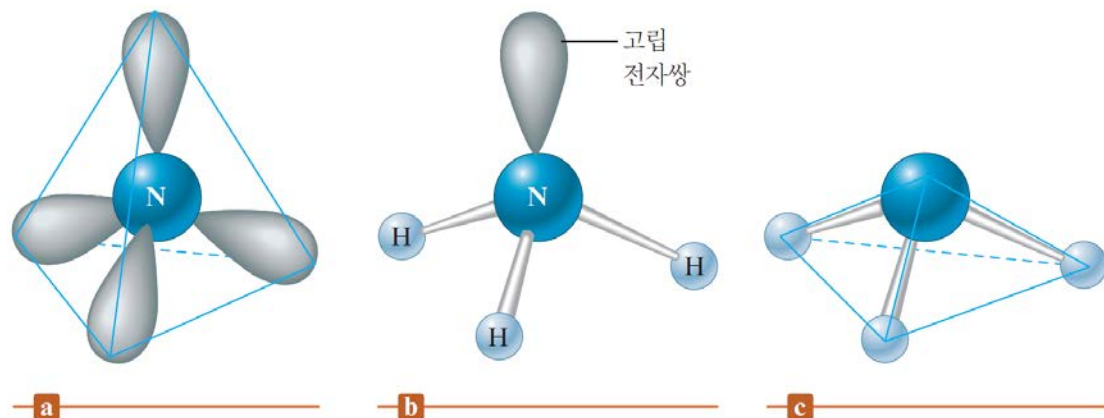
1. 분자의 Lewis 구조를 그린다.
2. 전자쌍의 수를 계산하고, 반발이 최소화되도록 배열한다(즉, 가능한 한 멀리 전자 쌍들을 배열한다).
3. 전자쌍이 공유되는 방식으로부터 원자의 위치를 결정한다.
4. 원자들의 위치로부터 분자 구조의 이름을 결정한다.

8.13 분자 구조: VSEPR 모형

- 1 ▶ Lewis 구조를 그린다.
- 2 ▶ 전자쌍의 수를 세고, 반발을 최소화하도록 배열



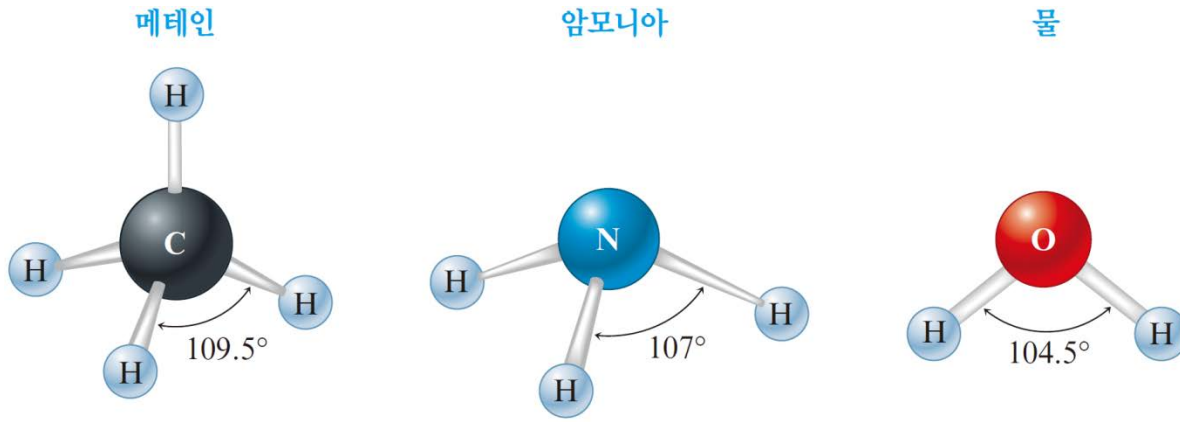
NH₃는 4개의 전자쌍(3개의 결합 전자쌍, 1개의 고립 전자쌍) 가짐.
반발력이 최소화되려면 사면체 구조 [그림 (a)]



- 3 ▶ 원자들의 위치를 결정한다. 세 개의 수소 원자들은 그림 8.16(b)에서와 같이 전자쌍들을 공유하고 있다.
- 4 ▶ 분자 구조를 명명

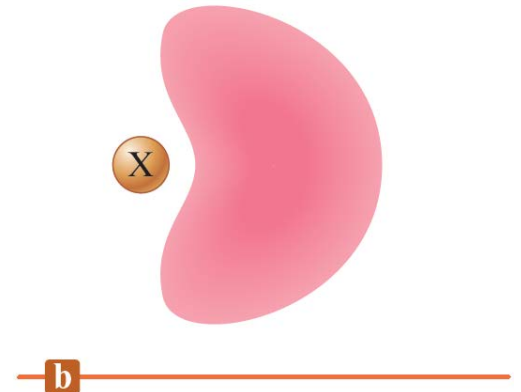
분자 구조의 이름은 항상 원자들의 위치에 근거
전자쌍들은 사면체 배열을 갖지만,
분자 구조는 **삼각뿔**(trigonal pyramid) [그림 (c)]

8.13 분자 구조: VSEPR 모형





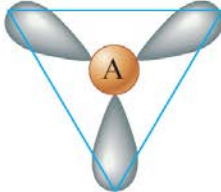

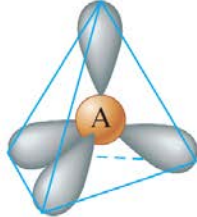

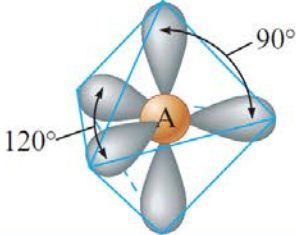

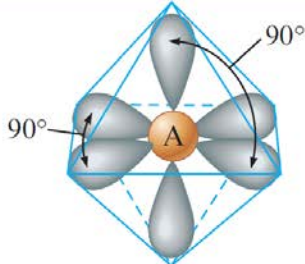

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
고립 전자쌍의 수	0	1	2
결합각	109.5°	107°	104.5°

결합 전자쌍은 두 원자핵 사이에 공유되나 (그림 a),
 고립 전자쌍은 한 원자핵에만 편재되어 한 원자핵에만 근접하게
 존재 (그림 b)하여 그 원자 주위에 더욱 많은 공간을 차지
 → 고립 전자쌍은 결합 전자쌍 보다 더 많은 공간을 요구
 하고, 결합 전자쌍 사이의 각을 축소시키는 경향이 있음.



8.13 분자 구조: VSEPR 모형

표 8.7 | 반발력이 최소화되는 중심 원자 주위의 전자쌍의 배열

전자쌍의 수	전자쌍의 배열	예
2	선형 	
3	삼각평면 	
4	사면체 	
5	삼각쌍뿔 	
6	팔면체 	

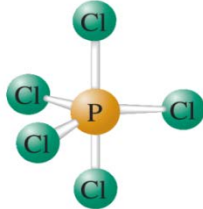
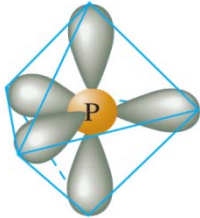
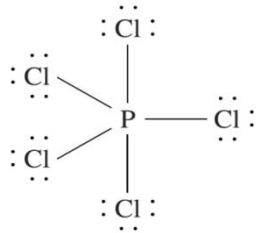
8.13 분자 구조: VSEPR 모형

대화형 예제 8.12

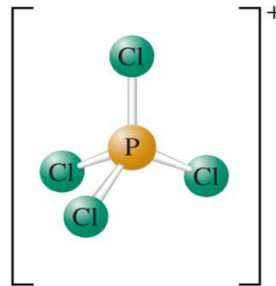
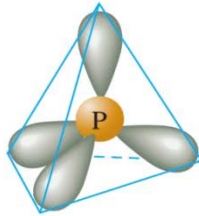
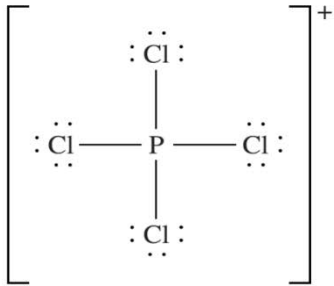
분자 구조 예측 II

인이 과량의 염소 기체와 반응하면 오염화 인(PCl_5)이 생성된다. 기체와 액체 상태에서 이 물질은 PCl_5 분자로 존재하지만, 고체 상태에서는 PCl_4^+ 와 PCl_6^- 이온의 1:1 혼합물이다. PCl_5 , PCl_4^+ 및 PCl_6^- 의 구조를 예측하라.

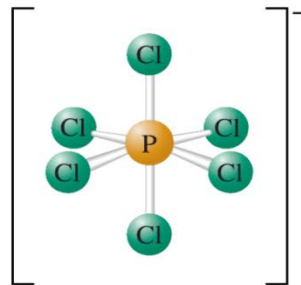
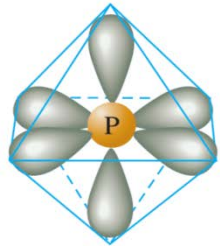
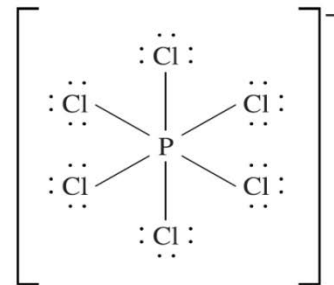
풀이 ▶



전자쌍: 삼각쌍뿔 배열
분자 구조: 삼각쌍뿔



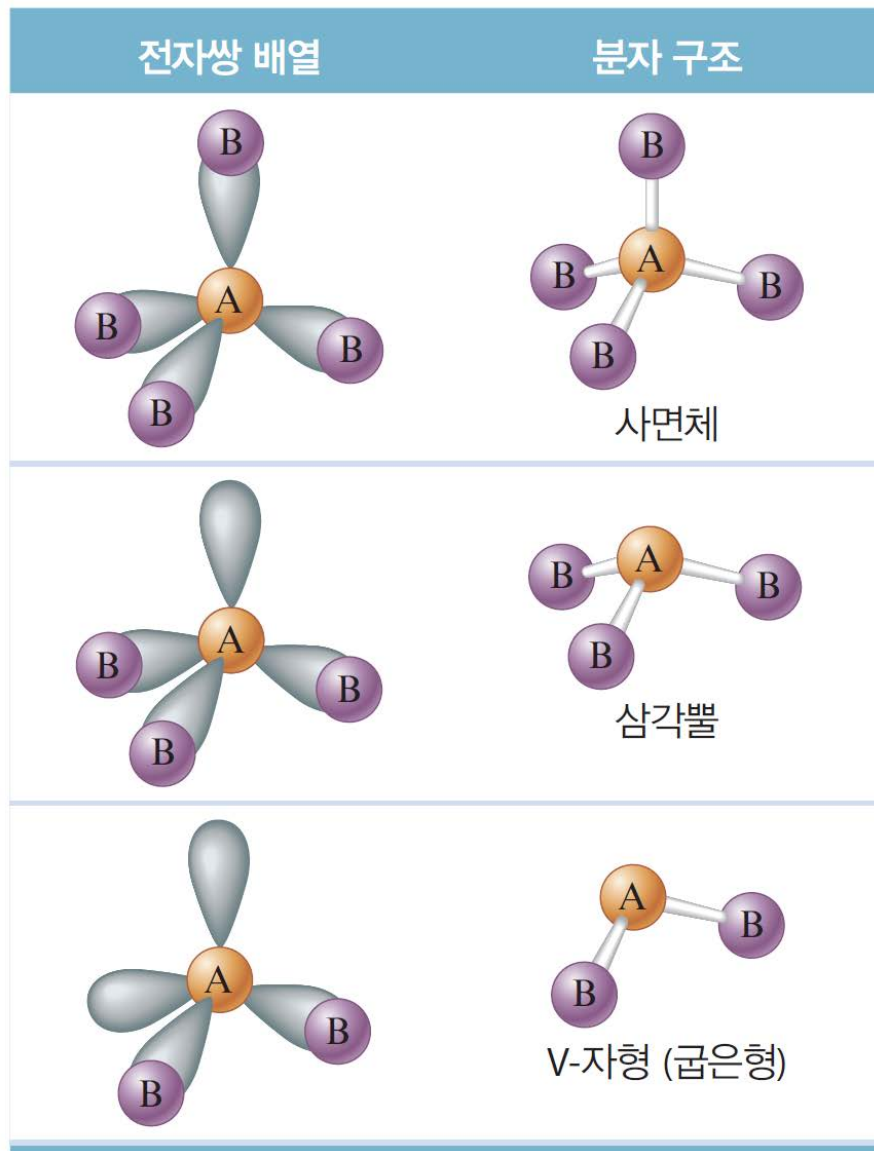
전자쌍: 사면체 배열
분자 구조: 사면체



전자쌍: 팔면체 배열
분자 구조: 팔면체

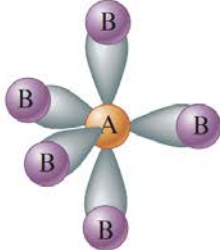
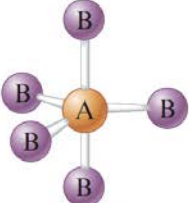
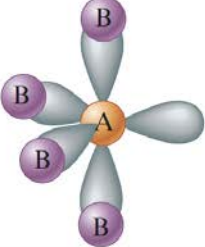
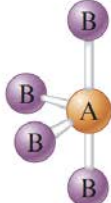
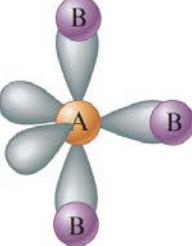
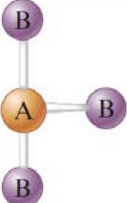
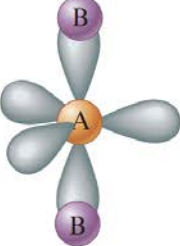

8.13 분자 구조: VSEPR 모형

표 8.8 | 중심 원자가 네 개의 전자쌍을 가진 분자의 구조



8.13 분자 구조: VSEPR 모형

표 8.9 | 중심 원자가 다섯 개의 전자쌍을 가진 분자의 구조

전자쌍 배열	분자 구조
	 삼각쌍뿔
	 시소형
	 T-자형
	 선형

8.13 분자 구조: VSEPR 모형

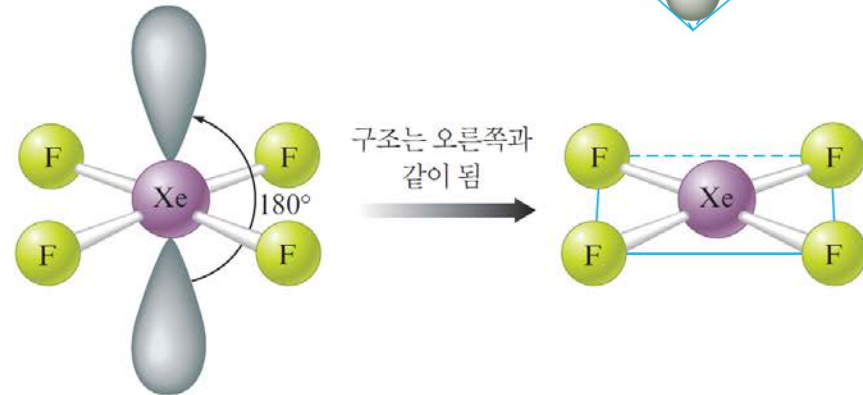
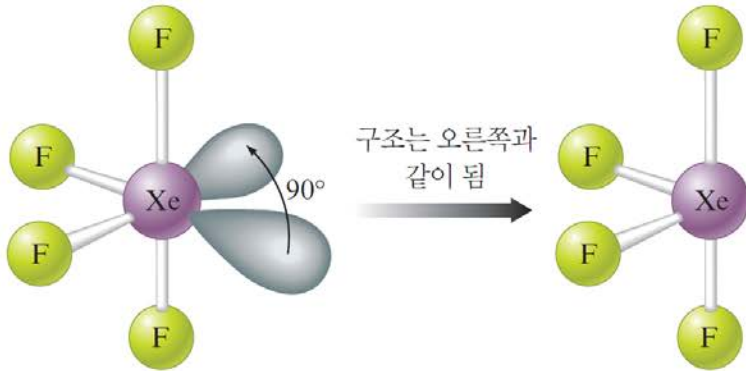
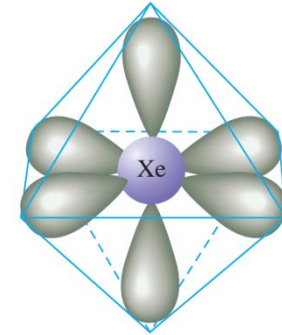
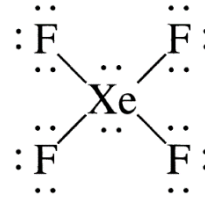
대화형 예제 8.13

분자 구조 예측 III

사플루오린화 제논(XeF_4)의 구조 및 이 분자가 쌍극자 모멘트를 가질 것인지 여부를 예측하라.

풀이 ▶

Xe 원자 주위의 여섯 개의 전자쌍은 팔면체 배열



a

b

(a)의 구조: 고립 전자쌍-고립 전자쌍의 각이 90° ,

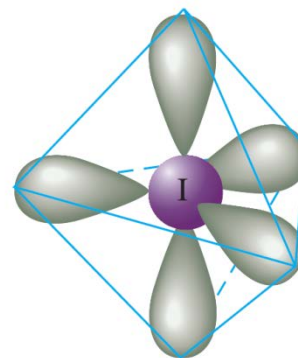
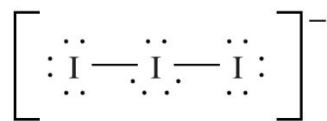
(b)의 구조: 고립 전자쌍-고립 전자쌍의 각이 180°

고립 전자쌍이 결합 전자쌍보다 더 넓은 공간을 요구 \rightarrow (a) 구조 보다 (b) 구조가 적절

전자쌍의 배열: 팔면체 배열, 분자의 구조: **사각 평면**

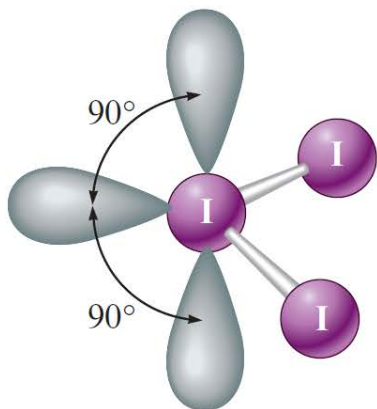
쌍극자 모멘트를 가지지 않음.

8.13 분자 구조: VSEPR 모형

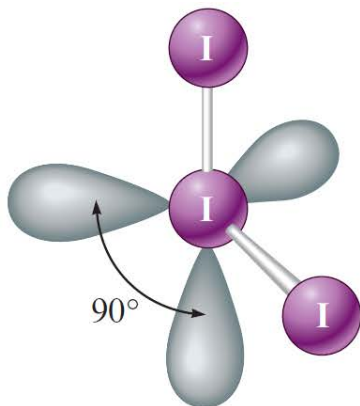


삼아이오딘화 이온(I_3^-)

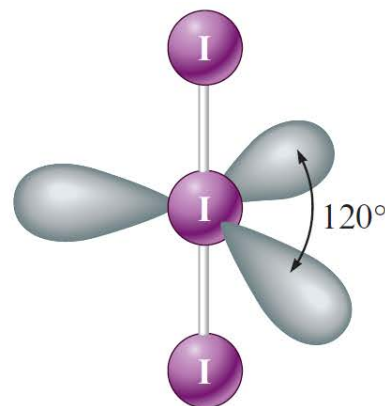
전자쌍: 삼각쌍뿔 배열



a



b

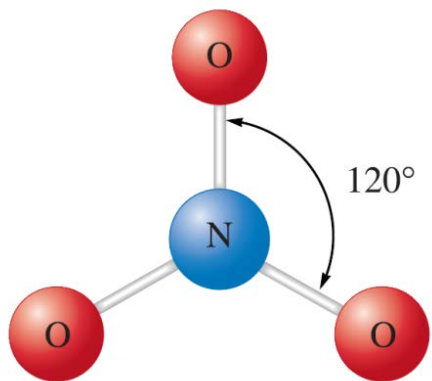
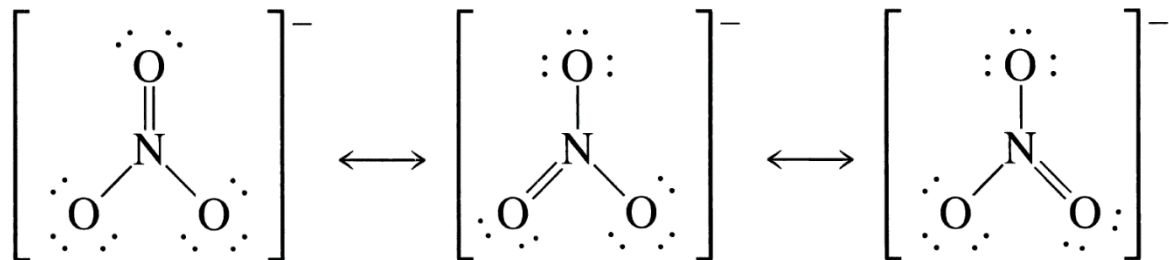


c

분자 구조: 선형

그림 8.21 삼아이오딘화 이온(I_3^-)에서 가능한 세 가지 전자쌍의 배열. 90° 위치에 고립 전자쌍이 놓이지 않은 (c)의 구조가 선호된다.

8.13 분자 구조 - VSEPR 모형과 다중 결합



NO_3^- 이온의 구조는 **삼각 평면형**

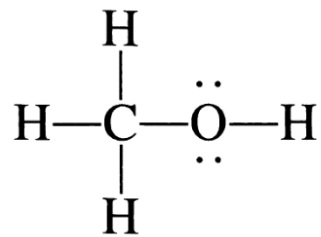
이중결합은 한 개의 유효 전자쌍으로 간주해야 함을 의미

\therefore 이중 결합에 연관된 두 개의 전자쌍은 독립된 전자쌍이 아님.

이중 결합은 다른 두 개의 전자쌍을 반발하는데 있어서 전자 밀도의 하나의 중심으로 작용, 삼중 결합도 마찬가지

\Rightarrow **다중 결합은 하나의 전자쌍으로 고려**

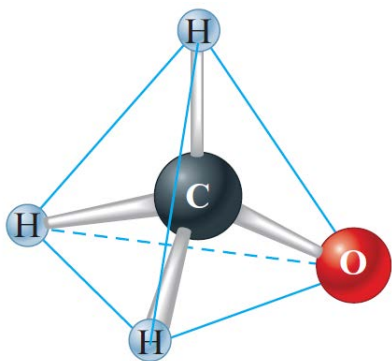
8.13 분자 구조 - 중심 원자가 두 개 이상인 분자들



메탄올(CH₃OH) 분자의 구조는 C와 O 원자 주위의 전자쌍 배열로부터 예측 가능
C 주위에 4개의 전자쌍: 사면체 배열

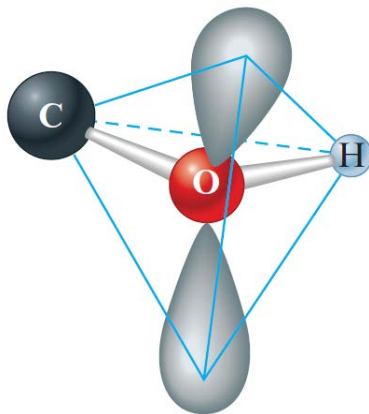
O 주위에 4개의 전자쌍(2개의 결합 전자쌍, 2개의 고립 전자쌍)

- 사면체 배열이나 고립 전자쌍에 필요한 공간을 위해 약간의 변형이 일어남.



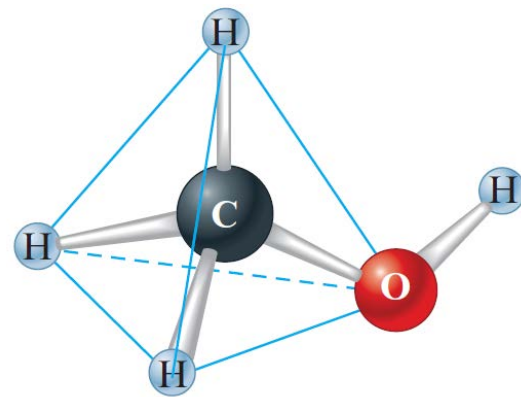
a

C 주위의 전자쌍과
원자의 배열



b

O 주위의 결합 전자쌍과
고립 전자쌍의 배열



c

분자 구조

복습하기 VSEPR 모형의 요약

분자 구조를 예측하기 위하여 VSEPR 모형을 사용하는 규칙은 다음과 같다.

- » 분자의 Lewis 구조를 결정한다.
- » 공명 구조를 갖는 분자의 구조를 예측할 때는 공명 구조 중 어느 하나를 사용하여도 무방하다.
- » 중심 원자 주위의 모든 전자쌍의 수를 더한다.
- » 전자쌍의 수를 셀 때 다중 결합은 한 개의 유효 전자쌍으로 간주한다.
- » 전자쌍의 배열은 전자쌍들 사이의 반발을 최소화하는 방식으로 결정된다. 이 배열은 표 8.7에서 보는 바와 같다.
- » 고립 전자쌍은 결합 전자쌍보다 더 많은 공간을 필요로 한다. 고립 전자쌍이 많은 공간을 차지하는 배열을 선택한다. 각이 120° 보다 작을 때는 고립 전자쌍들이 분자 구조에 약간의 변형을 가져올 수도 있다.