

7장 분자구조와 공유결합이론

7-2 원자가 껍질 전자 쌍 반발 이론 (valence shell electron pair repulsion, VSEPR)

VSEPR 이론에 따르면, 중심 원자의 전자 고밀도 영역들이 가능한 한 멀리 떨어져 있을수록 안정한 구조이다. 중심 원자 주위의 전자 고밀도 영역 배열을 중심 원자의 전자 기하 구조(electronic geometry)라 부른다.




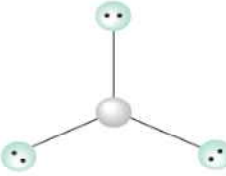
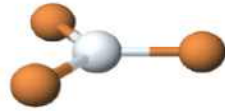
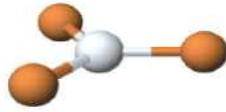
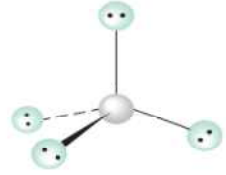
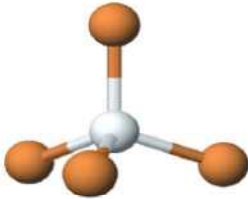
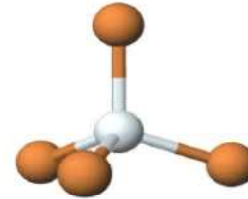
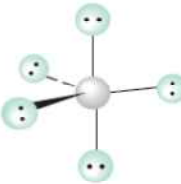
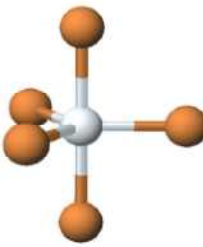
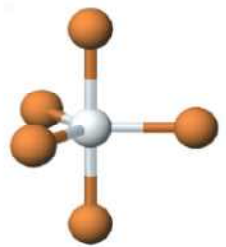
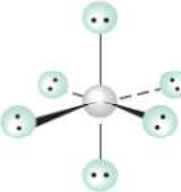
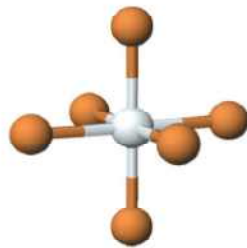
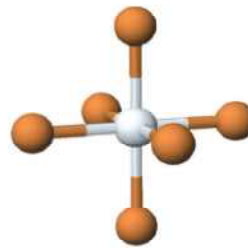
특정 중심 원자 위의 원자가 전자 쌍들은 명확히 파악될 수 있는데, 이 전자 쌍들은 서로 반발하며, 전자 쌍 간 반발력이 최소화될 수 있도록 중심 원자 주위에 배열된다.

전자 고밀도 영역 :

1. 결합된 각 원자는 단일, 이중 또는 삼중 결합이든지 한 개의 높은 전자 밀도 영역으로 계산한다.
2. 중심 원자가 가진 각 비공유 전자 쌍은 한 개의 높은 전자 밀도 영역으로 계산한다.

화학식:	CO ₂	NH ₃	CH ₄	SO ₄ ²⁻
Lewis 전자 점 구조식:	$\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{:N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{2-}$
중심 원자:	C	N	C	S
중심 원자에 결합된 원자 수:	2	3	4	4
중심 원자의 비공유 쌍의 수:	0	1	0	0
중심 원자의 전자 고밀도 영역의 총 수:	2	4	4	4

표 7-1 중심 원자 주위의 전자 고밀도 영역의 개수

전자 고밀도 영역의 수	전자 기하 구조*			
	설명; 각 [†]	선 구조 [†]	입체 구조	
2	선형; 180°			
3	삼각평면; 120°			
4	정사면체; 109.5°			
5	삼각쌍뿔; 90°, 120°, 180°			
6	정팔면체; 90°, 180°			

7-3 극성분자 : 분자 기하 구조의 영향

한 분자가 극성이기 위해서는 다음 두 조건이 맞아야 한다

1. 중심 원자에 최소한 1개의 극성 결합 또는 고립(비공유) 전자 쌍이 있어야 한다.

그리고

2. a. 만약 1개 이상이라면, 그 극성들(결합 쌍극자)이 서로 상쇄되지 않도록 배열되어야 극성 분자가 된다.

혹은

b. 만약 중심 원자에 2개 이상의 고립(비공유) 전자 쌍이 있으면, 그 극성들이 상쇄되지 않도록 배열되어야 한다.

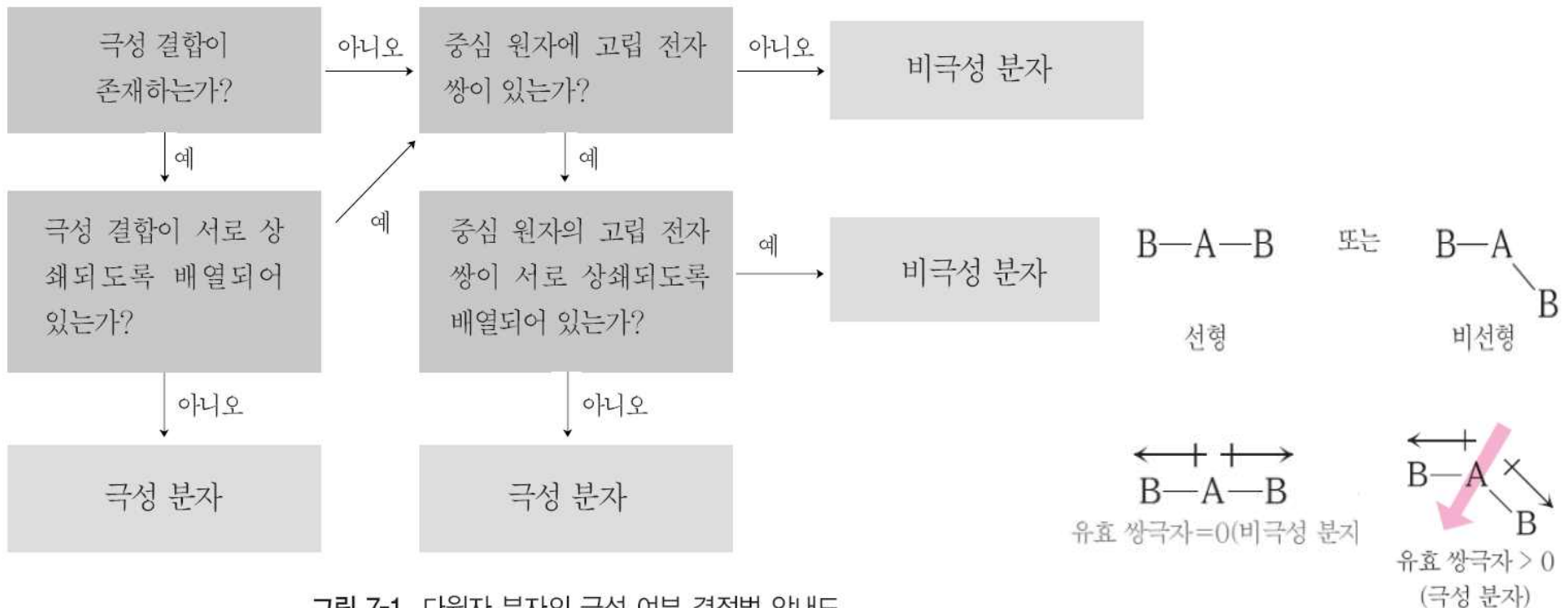


그림 7-1 다원자 분자의 극성 여부 결정법 안내도.

7-4 원자가 결합(valence bond) 이론

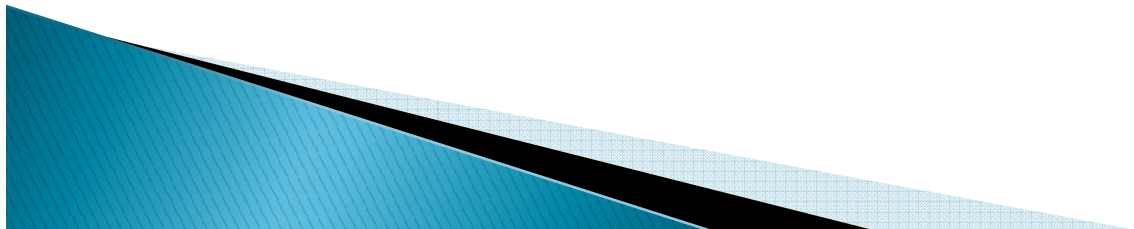
: 원자 궤도함수의 중복에 의하여 형성된 결합의 기하학적 구조를 기술

혼성 궤도함수 (hybrid orbital)

: 혼성화 (hybridization)로 형성된 새로운 궤도함수.

표 7-2 전자 기하 구조와 혼성화의 관계

전자 고밀도 영역	전자 기하 구조	중심 원자의 원자가 궤도함수로부터 혼합된 원자 궤도함수들	혼성화
2	선형	하나의 s , 하나의 p	sp
3	삼각평면	하나의 s , 두 개의 p	sp^2
4	정사면체	하나의 s , 세 개의 p	sp^3
5	삼각쌍뿔	하나의 s , 세 개의 p , 하나의 d	sp^3d
6	정팔면체	하나의 s , 세 개의 p , 두 개의 d	sp^3d^2



분자의 형태와 결합

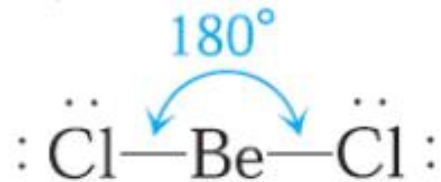
7-5 선형 전자 기하 구조 : AB₂ (A에 고립 전자 쌍이 없음)

A. 실험적 상설과 Lewis 식)

AB₂ (CdX₂, HgX₂, **BeCl₂, BeBr₂, BeI₂**)



B. VSEPR 이론

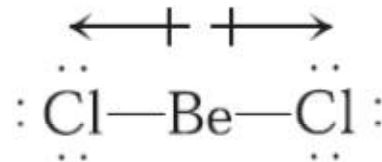


선형 (결합각 180°)
비극성, 공유결합 화합물



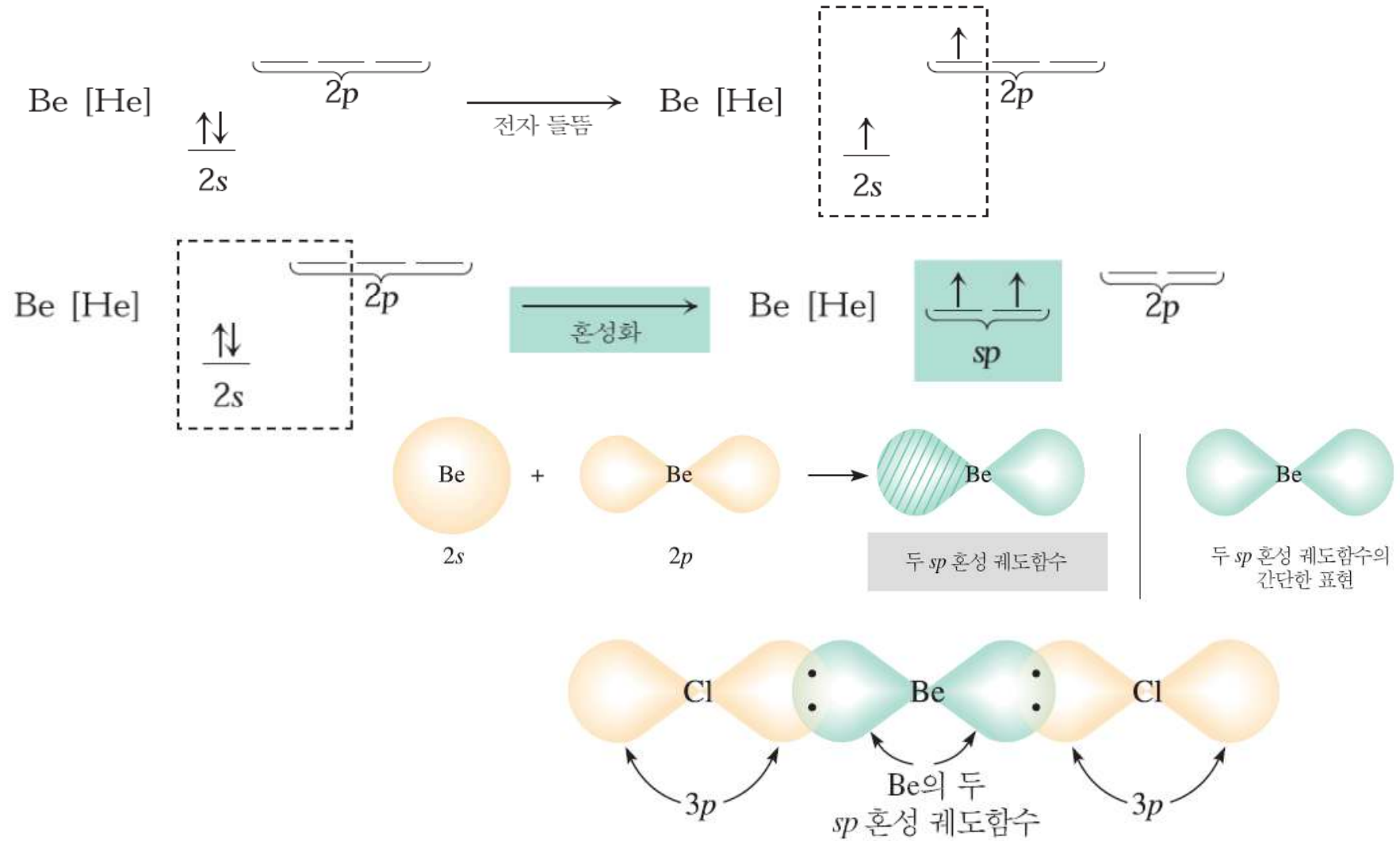
$$\text{전기 음성도} = \begin{array}{ccc} 3.0 & 1.5 & 3.0 \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \\ 1.5 & 1.5 & \end{array}$$

$$\text{전기 음성도 차} = \begin{array}{ccc} 1.5 & 1.5 & \end{array}$$



$$\text{유효 쌍극자} = 0$$

C. 원자가 결합 이론

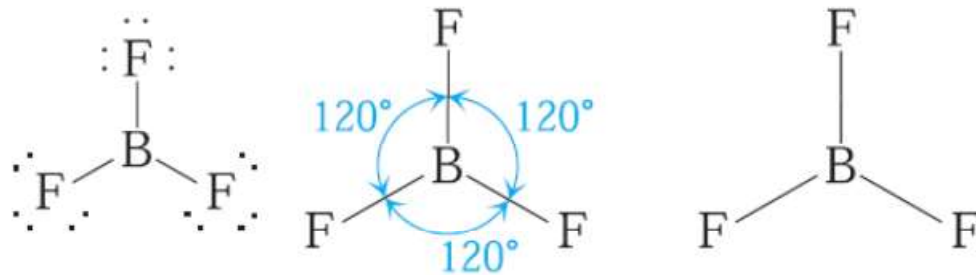


중심 원자 주위에 두 개의 전자 고밀도 영역이 있을 때 중심 원자에서 sp 혼성화가 일어난다. 고립 전자 쌍이 없는 중심 원자를 가진 AB_2 분자와 이온은 선형 전자 기하 구조, 선형 분자 기하 구조, 그리고 중심 원자는 sp 혼성화를 나타낸다.

7-6 삼각평면 전자 기하 구조 : AB₃ (A에 고립 전자 쌍이 없음)

A. 실험적 상설과 Lewis 식)

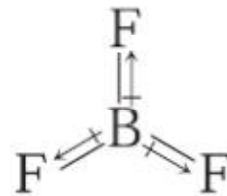
AB₃ (BF₃, BCl₃, BBr₃, BI₃)



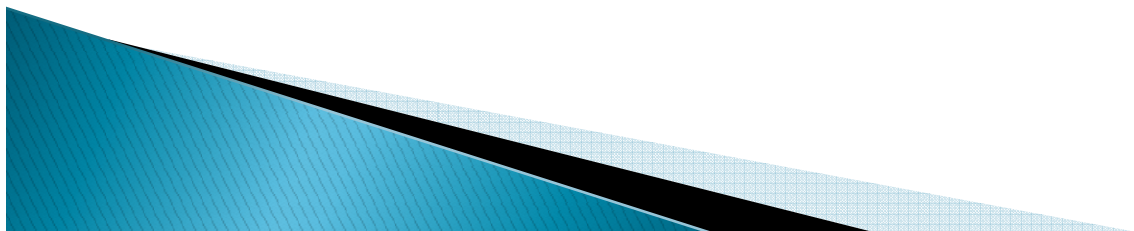
B. VSEPR 이론

삼각평면(trigonal planar) (결합각 120°)
비극성

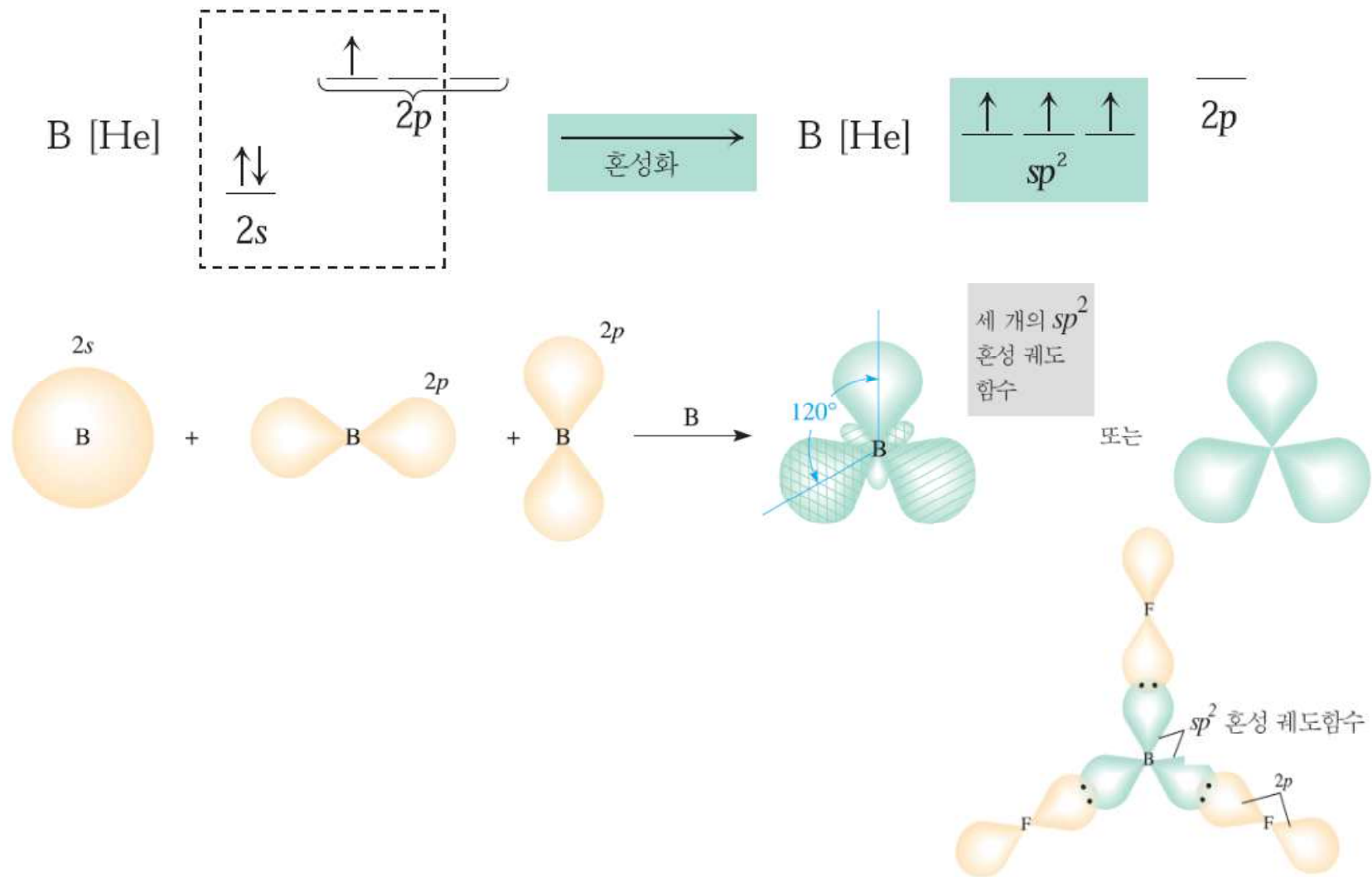
$$\begin{array}{l} \text{전기 음성도} = \begin{array}{cc} & \text{B-F} \\ & \begin{array}{cc} 2.0 & 4.0 \end{array} \\ & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\ \text{전기 음성도 차} = & 2.0 \end{array} \end{array}$$



유효 분자 쌍극자 = 0



C. 원자가 결합 이론

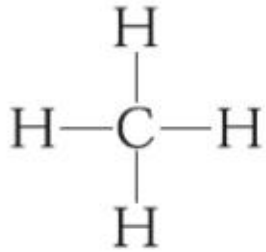


중심 원자 주위에 3개의 전자 고밀도 영역이 있을 때 중심 원자에서 sp^2 혼성화가 일어나게 된다. 비공유 전자 쌍이 없는 중심 원자를 가진 AB_3 분자와 이온은 삼각평면 전자 기하 구조, 삼각평면 분자 기하 구조 그리고 중심 원자에 sp^2 혼성화를 나타낸다.

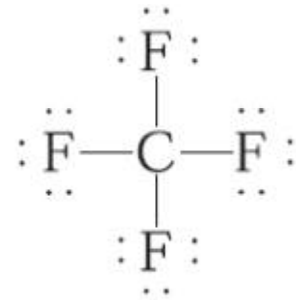
7-7 정사면체 전자 기하 구조 : AB₄ (A에 고립 전자 쌍이 없음)

A. 실험적 상실과 Lewis 식

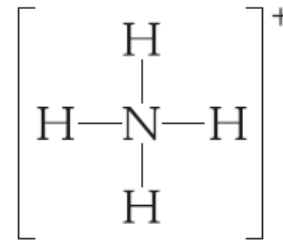
AB₄ (CH₄, CF₄, CCl₄, SiF₄, SiH₄, NH₄⁺, SO₄²⁻, CH₃F, CH₂F₂)



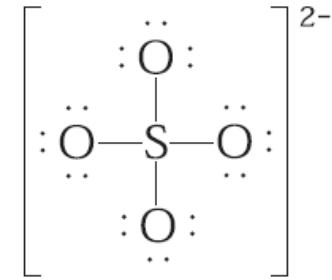
CH₄, 메탄



CF₄, 사플루오르화탄소



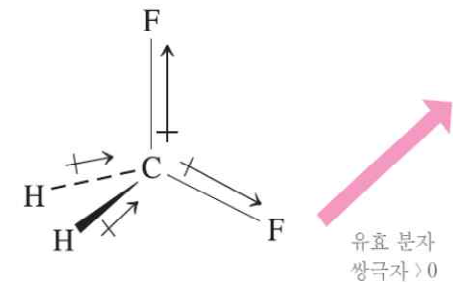
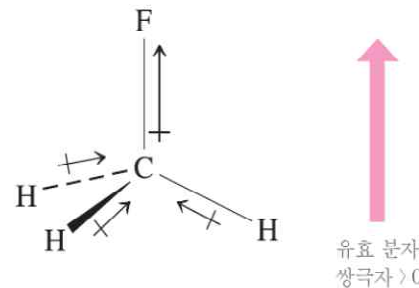
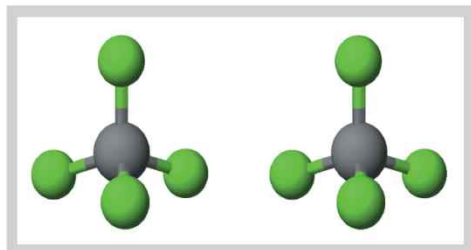
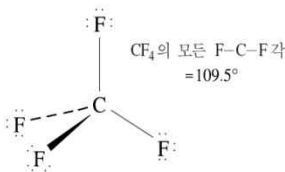
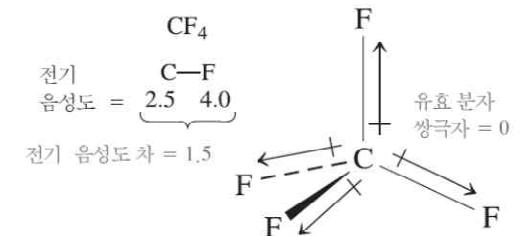
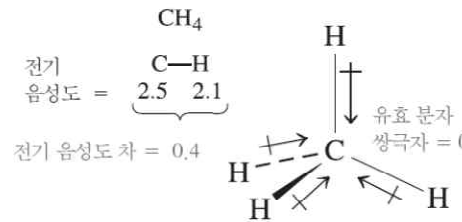
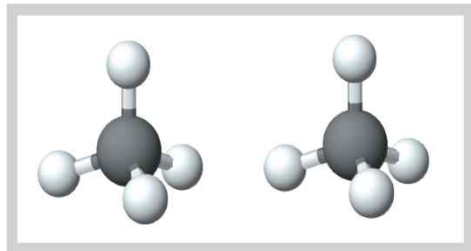
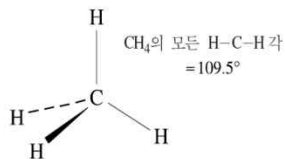
NH₄⁺, 암모늄 이온



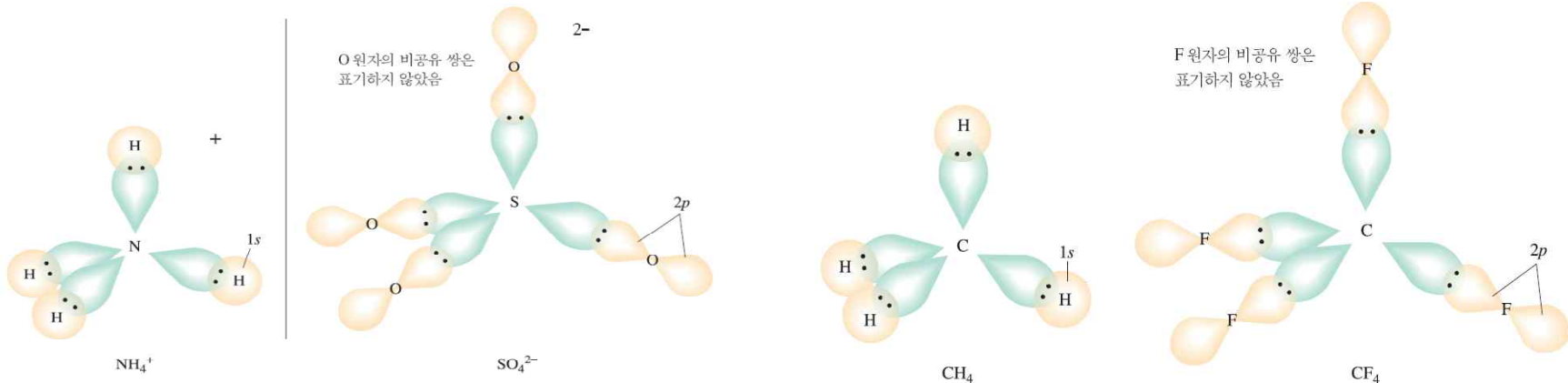
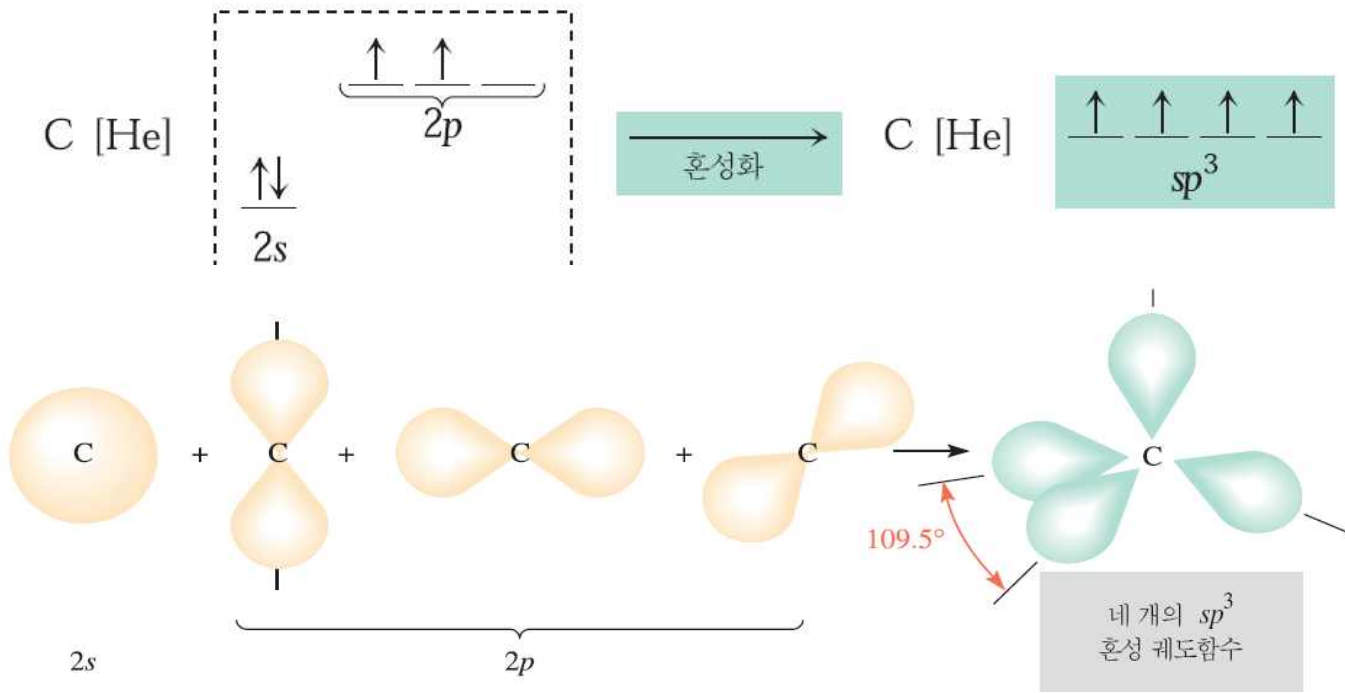
SO₄²⁻, 황산염 이온

B. VSEPR 이론

정사면체(tetrahedral) (결합각 109.5°)



C. 원자가 결합 이론

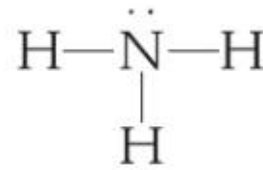


중심 원자 주위에 3개의 전자 고밀도 영역이 있을 때 중심 원자에서 sp^3 혼성화가 일어난다. 비공유 전자 쌍이 없는 중심 원자를 가진 AB_4 분자와 이온은 정사면체 전자 기하 구조, 정사면체 분자 기하 구조, 그리고 중심 원자에 sp^3 혼성화를 나타낸다.

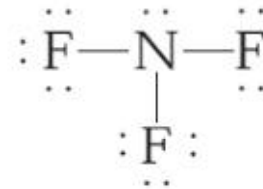
7-8 정사면체 전자 기하 구조 : AB₃U (A에 1개의 고립 전자 쌍)

A. 실험적 상설과 Lewis 식)

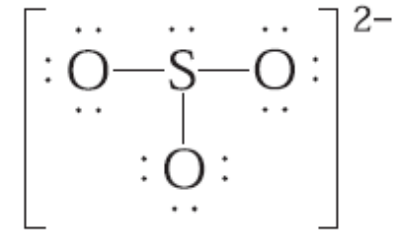
AB₃U (NH₃, NF₃, SO₃²⁻)



NH₃
암모니아

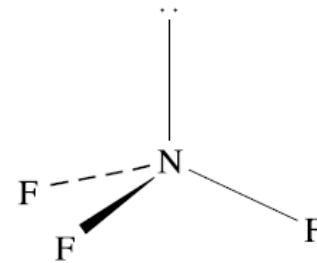
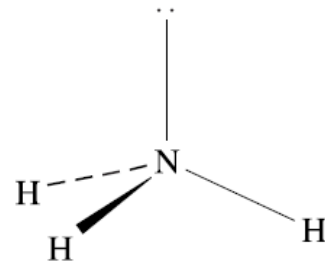
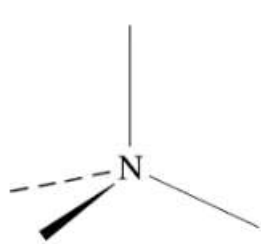


NF₃
삼불화질소

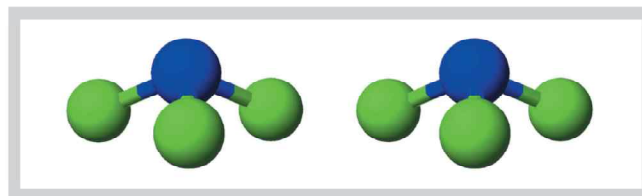
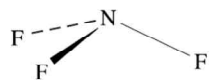
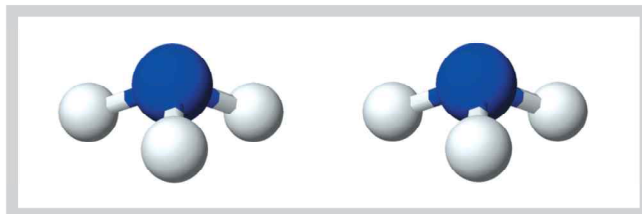
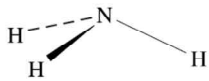


아황산염 이온

B. VSEPR 이론



(결합각 < 109.5 °)

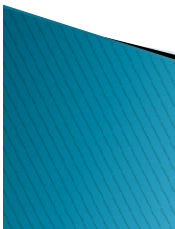
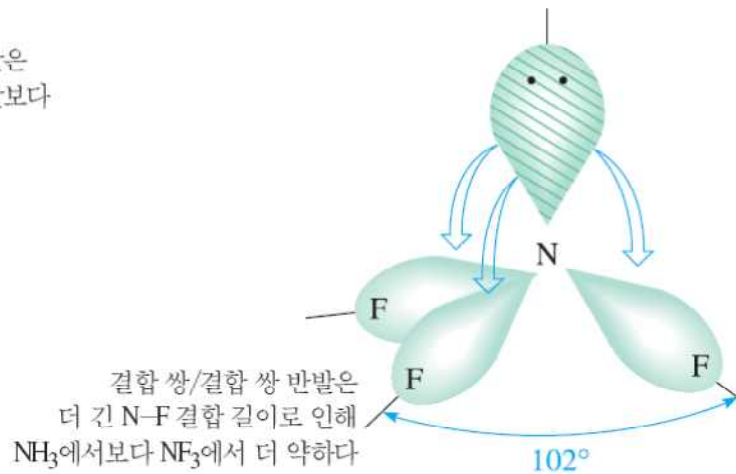
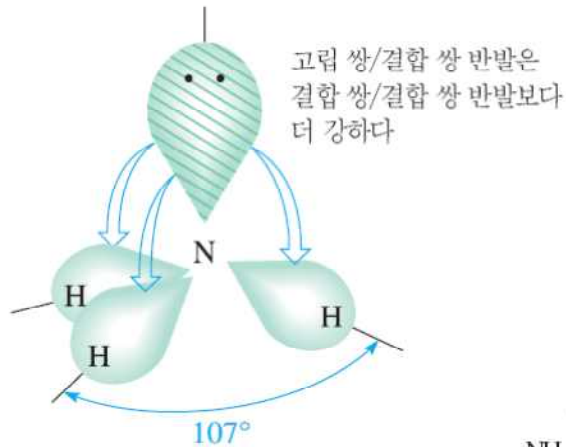
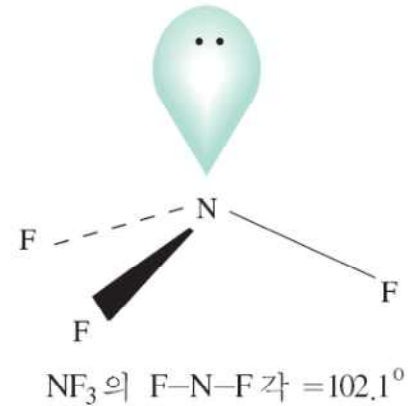
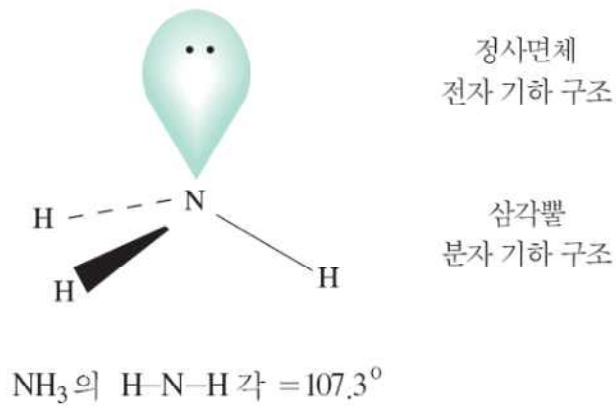


전자쌍 반발에 의한 이상적인 결합각으로 부터의 편차

비공유 전자쌍-비공유 전자쌍 > 비공유 전자쌍-결합 전자쌍 > 결합 전자쌍-결합 전자쌍

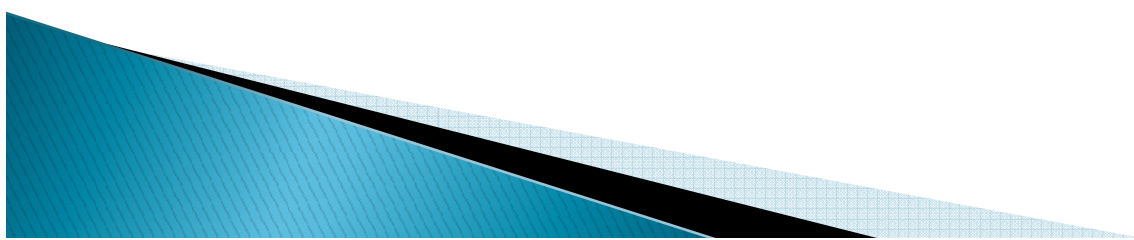
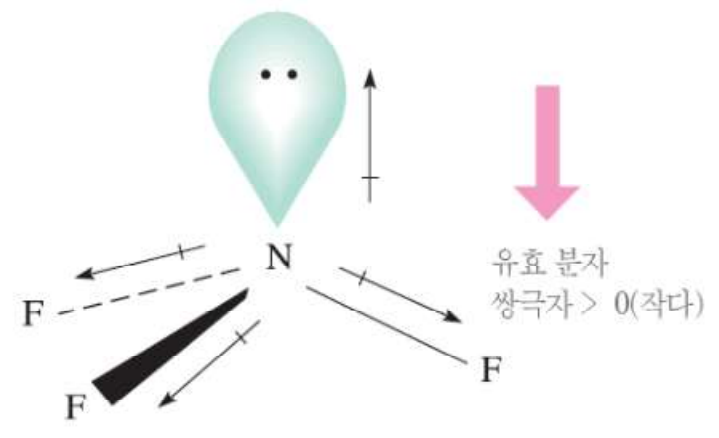
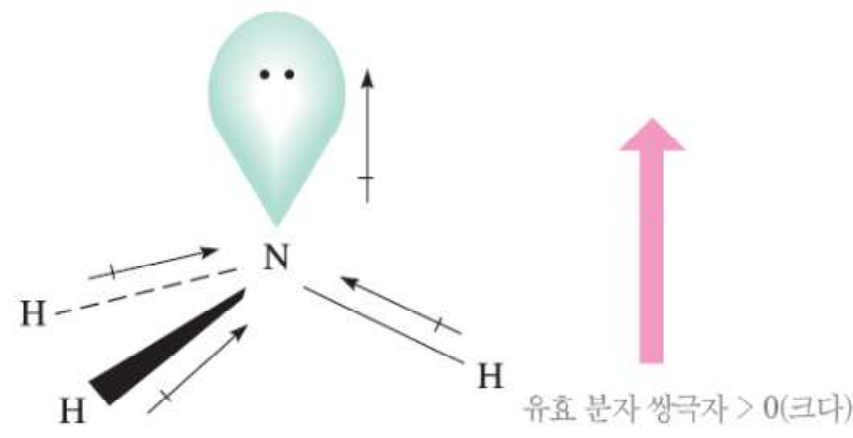
(결합길이 short > 결합길이 long)

$$lp/lp \gg lp/bp > bp/bp$$

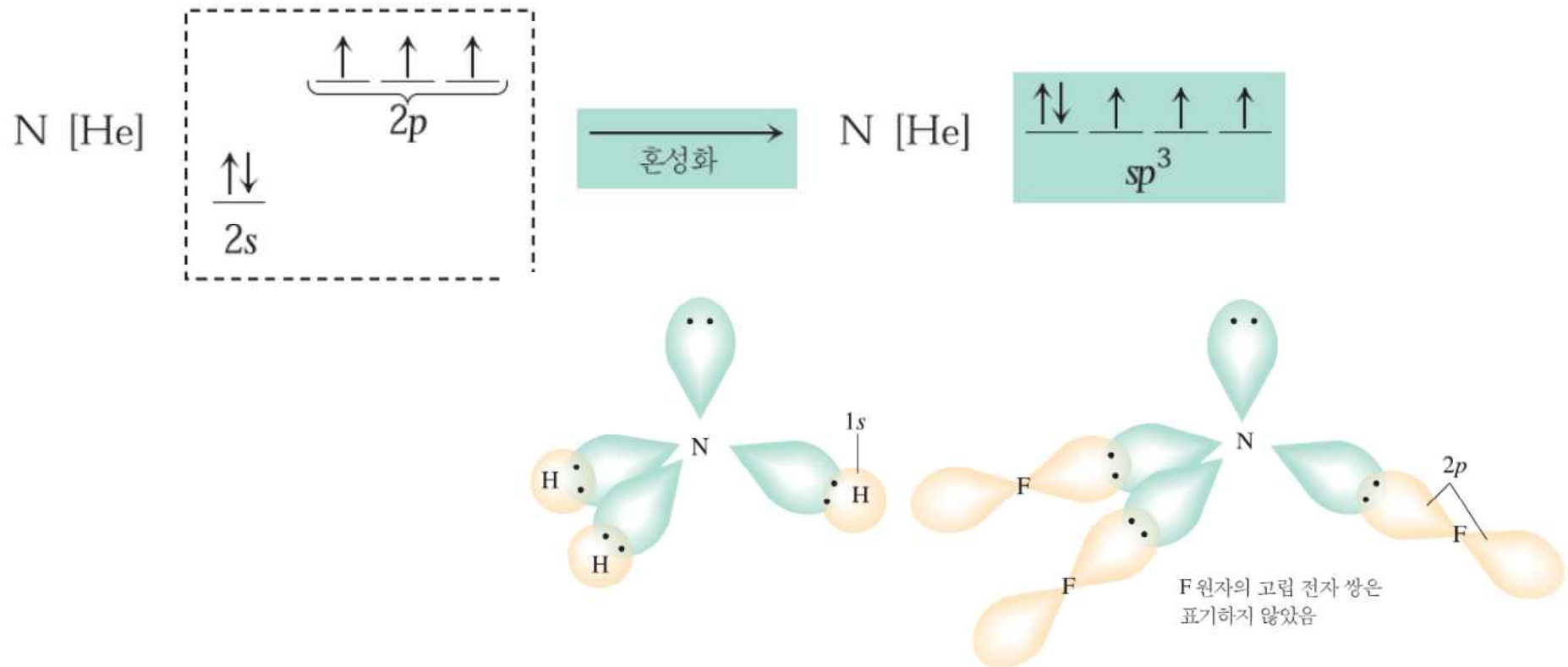


전기 음성도 = $\begin{matrix} \text{N-H} \\ 3.0 \quad 2.1 \end{matrix}$
 전기 음성도 차 = $\underbrace{\hspace{2cm}}_{0.9}$

$\leftarrow +$
 N-H 전기 음성도 = $\begin{matrix} \text{N-F} \\ 3.0 \quad 4.0 \end{matrix}$ $+ \rightarrow$
 전기 음성도 차 = $\underbrace{\hspace{2cm}}_{1.0}$



C. 원자가 결합 이론



중심 원자 주위에 4개의 전자 고밀도 영역을 가진 AB_3U 분자들과 이온들은 항상 정사면체 전자 기하 구조, 삼각 피라미드 분자 구조, 그리고 중심 원자는 sp^3 혼성화된다.

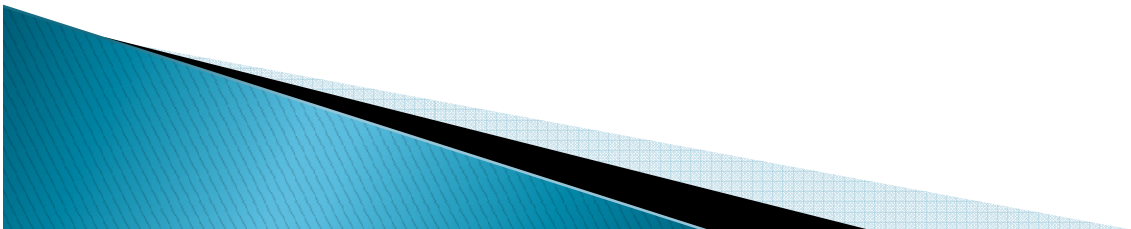
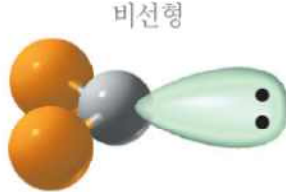
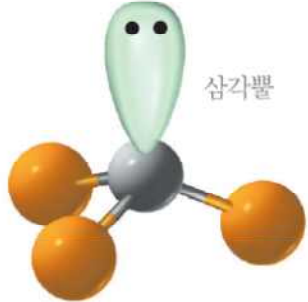
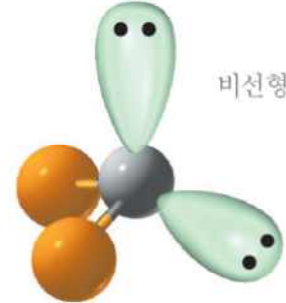
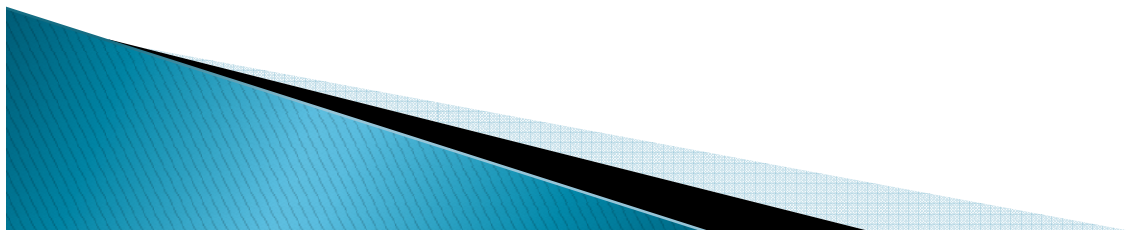
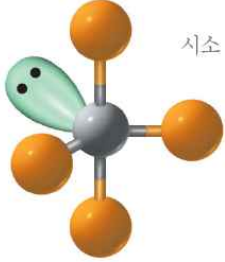
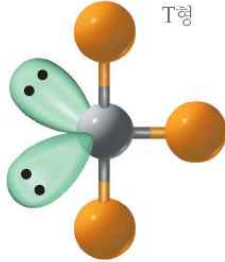
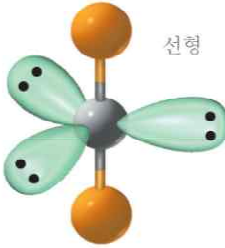

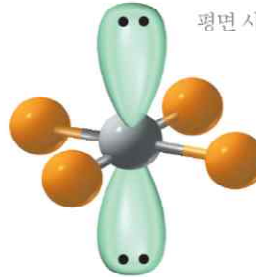


표 7-3 중심 원자에 고립 쌍(U)을 가진 종들의 분자 기하 구조

일반식	전자 고밀도 영역의 수	전자 기하 구조	중심 원자의 혼성화	고립 전자 쌍	분자 기하 구조	예
AB_2U	3	삼각평면	sp^2	1	비선형 	O_3, NO_2^-, SO_2
AB_3U	4	정사면체	sp^3	1	삼각뿔 	NH_3, SO_3^{2-}
AB_2U_2	4	정사면체	sp^3	2	비선형 	H_2O, NH_2^-



AB_4U	5	삼각쌍뿔	sp^3d	1	 <p>시소</p>	SF_4
AB_3U_2	5	삼각쌍뿔	sp^3d	2	 <p>T형</p>	ICl_3, ClF_3
AB_2U_3	5	삼각쌍뿔	sp^3d	3	 <p>선형</p>	XeF_2, I_3^-
AB_5U	6	정팔면체	sp^3d^2	1	 <p>사각뿔</p>	IF_5, BrF_5
AB_4U_2	6	정팔면체	sp^3d^2	2	 <p>평면 사각형</p>	XeF_4, IF_4^-

7-13 이중 결합 화합물

$$S = N - A$$

$$= 24 - 12 = \underline{12e - \text{공유}}$$

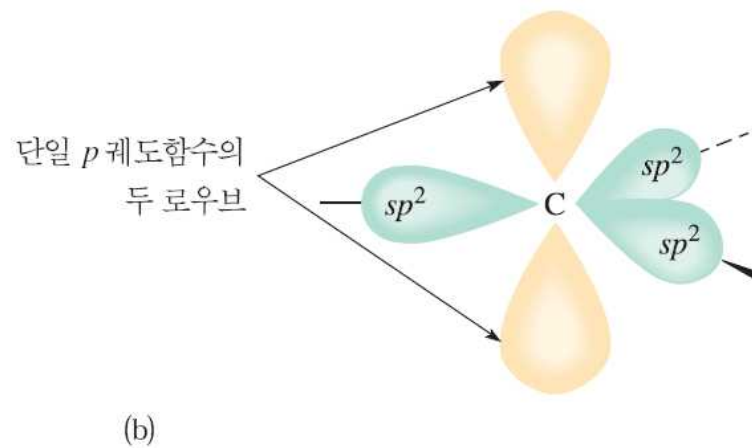
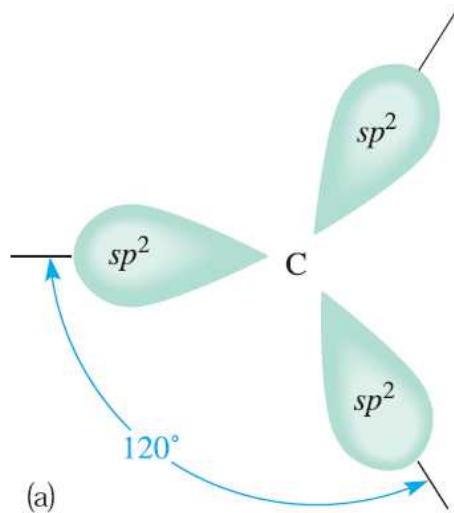
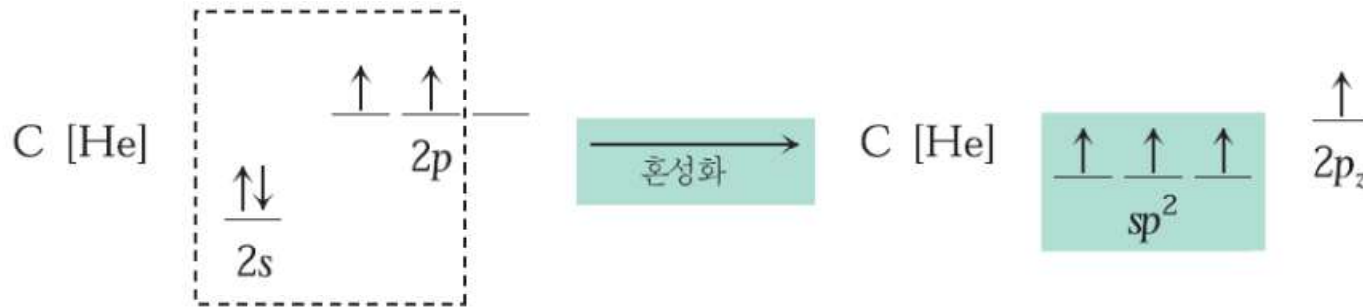
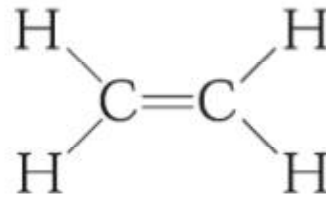


그림 7-4 (a) 3개의 sp^2 혼성 궤도함수를 위에서 본 것(녹색). 나머지 비혼성화 p 궤도함수(이 그림에선 보이지 않음)는 평면에 수직을 이루고 있다. (b) 삼각평면(sp^2 혼성화된) 구조를 가진 C 원자를 옆에서 본 것. 나머지 p 궤도함수(황갈색)를 보여줌. 이 p 궤도함수는 sp^2 혼성 궤도함수의 평면과 수직을 이루고 있다.

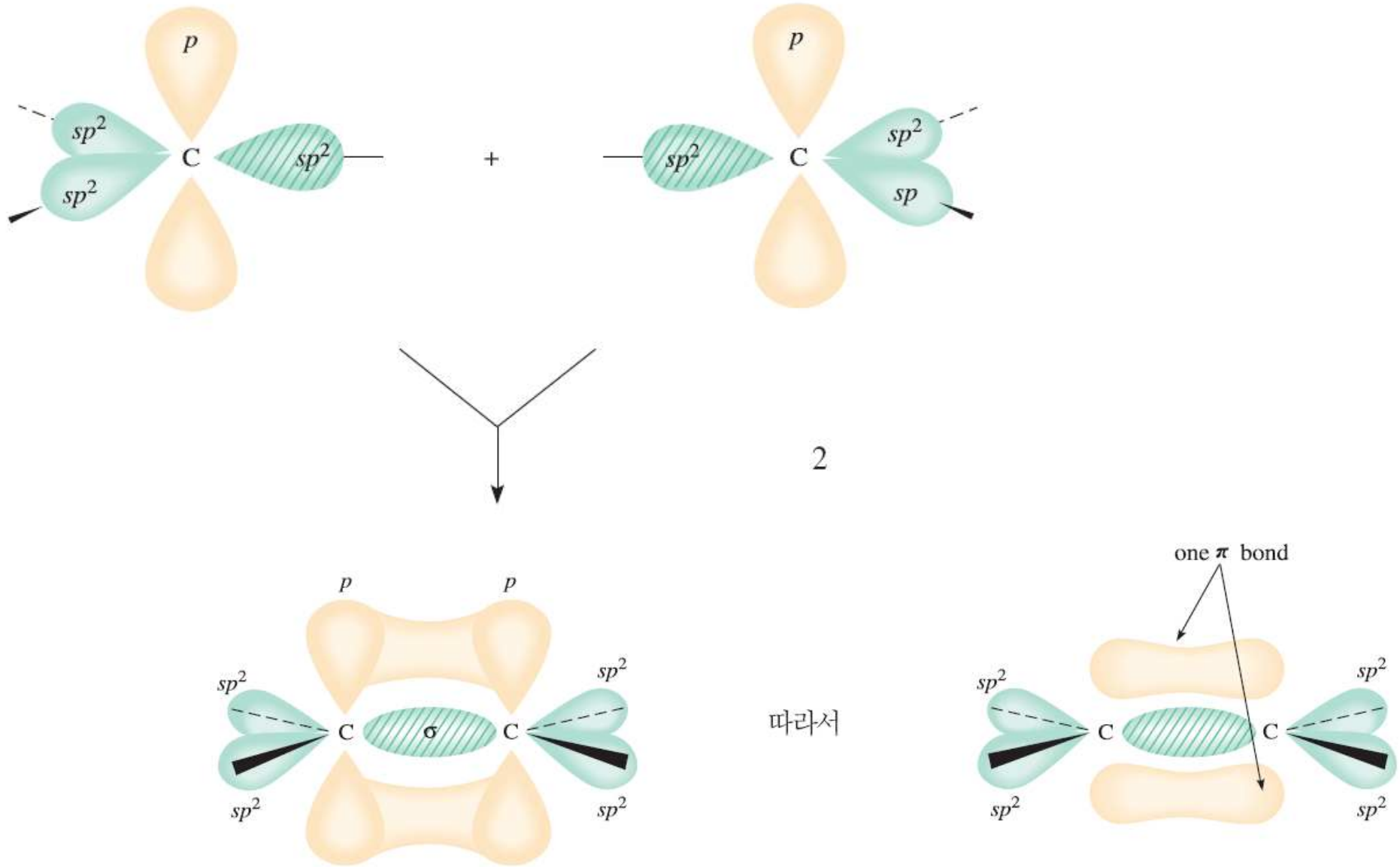


그림 7-5 탄소-탄소 이중 결합 형성의 도식적인 묘사. 2개의 sp^2 혼성화된 탄소 원자는 2개의 sp^2 궤도함수 (녹색, 빗금)의 중첩에 의한 σ 결합과 일렬로 서 있는 p 궤도함수(황갈색)의 겹침에 의한 π 결합을 형성한다. 실제의 모든 궤도함수들은 여기서 보여지는 것보다 더 불룩하다.

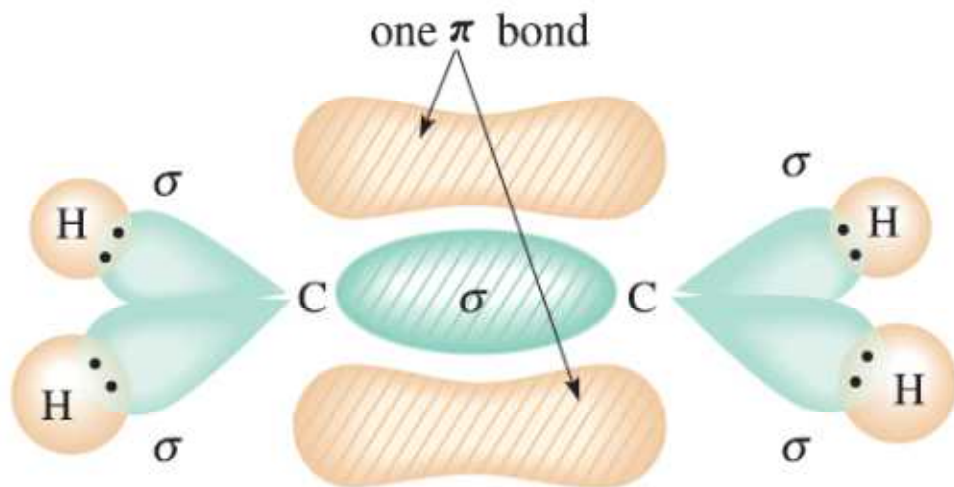


그림 7-6 평면 C_2H_4 분자에서 4개의 C-H σ 결합, 1개의 C-C σ 결합(녹색, 빛금), 그리고 1개의 C-C π 결합(황갈색, 빛금).

시그마(σ) 결합은 원자 궤도함수의 head-on 겹침의 결과로 만들어진 결합이다. 전자 공유 영역은 결합된 원자 사이를 연결하는 가상선 주위를 따라 원통 형태로 있다.

파이(π) 결합은 원자 궤도함수의 side-on 겹침의 결과로 만들어진 결합이다. 전자 공유 영역은 결합된 원자 사이를 연결하는 가상선의 양 반대쪽에 있으며 이 선과 평행하다.

하나의 이중 결합은 σ 결합 1개와 π 결합 1개로 구성되어 있다.

7-14 삼중 결합 화합물

$$S = N - A$$

$$= 20 - 10 = \underline{10e^- \text{ 공유}}$$

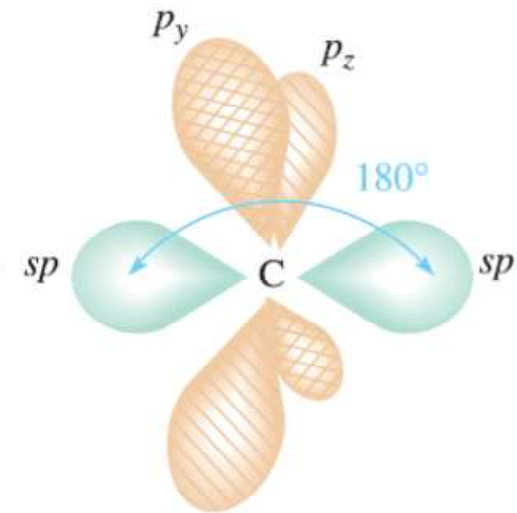
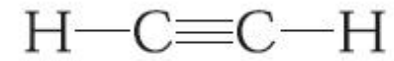
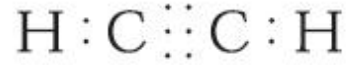
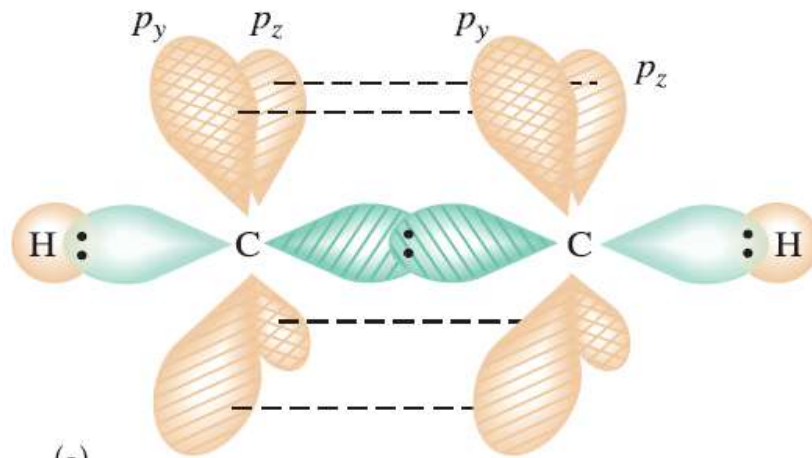
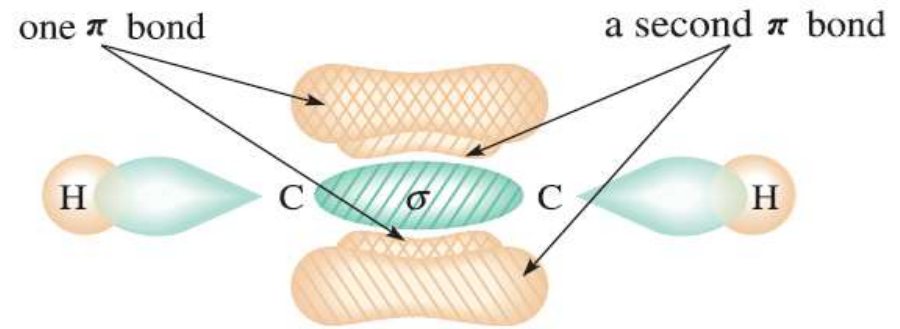


그림 7-7 한 원자에 있는 2개의 선형 혼성화된 sp 궤도함수(녹색)의 그림. 이것은 일직선으로 놓여 있고 2개의 비혼성화 p 궤도함수 p_y (황갈색, 대각선 빗금)와 p_z (황갈색, 빗금)는 수직한 면에 놓여 있고 또한 서로 수직을 이루고 있다.



(a)



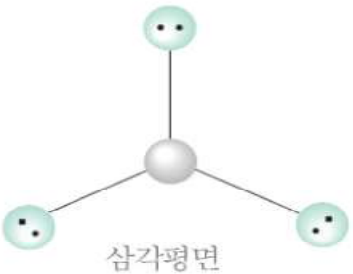
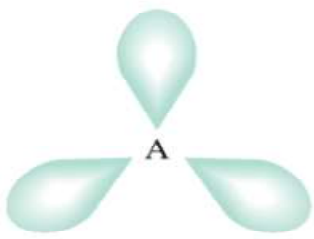
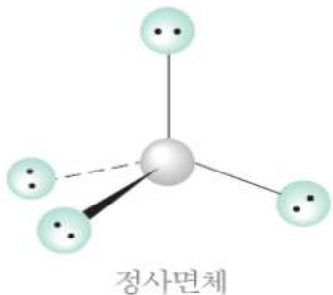
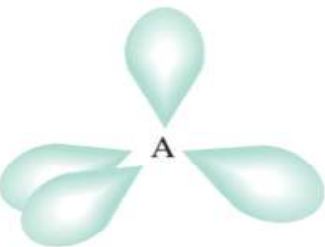


(b)

그림 7-8 아세틸렌 분자(acetylene, C_2H_2). (a) 2개의 sp 혼성화된 탄소 원자와 2개의 수소 원자 s 궤도함수들의 겹침. sp 혼성 궤도함수는 녹색으로, 비혼성화 p 궤도함수는 황갈색으로 나타내었다. 두 로우브(lobe)를 연결한 점선은 4개의 비혼성화 궤도함수가 side-by-side 중첩으로 두 π 결합의 형성을 의미한다. 2개의 C-H σ 결합, 1개의 C-C σ 결합(녹색, 빛금), 2개의 C-C π 결합(빛금, 대각선 빛금)이 있다. 이로서 탄소-탄소 결합은 삼중 결합임을 의미한다. (b) π 결합 궤도함수(황갈색)는 σ 결합(녹색)선 위아래로, 그리고 σ 결합의 앞뒤로 자리해 있다.

삼중 결합은 한 개의 σ 결합과 두 개의 π 결합으로 구성된다.

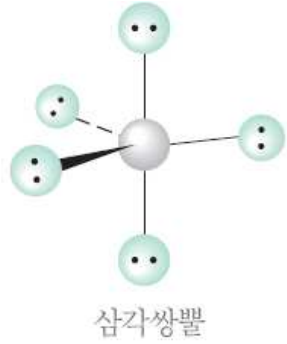
표 7-4 다원자 분자와 이온의 전자 및 분자 기하 구조의 요약

고밀도 전자 영역 ^a	전자 기하 구조	중심 원자의 혼성화(각)	혼성 궤도 함수 방향	예	분자 기하 구조
2		sp (180°)		BeCl ₂ HgBr ₂ CdI ₂ CO ₂ ^b C ₂ H ₂ ^c	선형 선형 선형 선형 선형
3		sp^2 (120°)		BF ₃ BCl ₃ NO ₃ ^{-e} SO ₂ ^{d,e} NO ₂ ^{-d,e} C ₂ H ₄ ^f	삼각평면 삼각평면 삼각평면 비선형 (AB ₂ U) 비선형 (AB ₂ U) 평면 (각 C에서 삼각평면)
4		sp^3 (109.5°)		CH ₄ CCl ₄ NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ CHCl ₃ NH ₃ ^d SO ₃ ^{2-d} H ₃ O ^{+d} H ₂ O ^d	정사면체 정사면체 정사면체 정사면체 찌그러진 정사면체 삼각뿔 (AB ₃ U) 삼각뿔 (AB ₃ U) 삼각뿔 (AB ₃ U) 비선형 (AB ₂ U ₂)

1. 분자들과 다원자 이온들은 특정한 형태를 갖는다.

2. 분자들과 다원자 이온의 물리적 특성은 그들의 형태에 의해 크게 영향을 받는다. 중심 원소에 불완전하게 채워진 전자 껍질과 비공유 전자 쌍은 매우 중요한 의미를 갖는다.

5

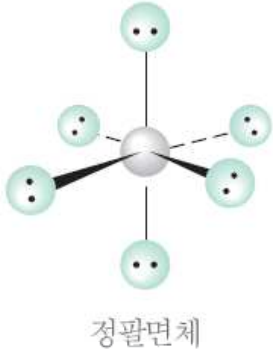


sp^3d
(90° , 120° , 180°)



PF_5	삼각쌍뿔
$SbCl_5$	삼각쌍뿔
SF_4^d	시소(AB_4U)
ClF_3^d	T형(AB_3U_2)
XeF_2^d	선형(AB_2U_3)
$I_3^-^d$	선형(AB_2U_3)

6



sp^3d^2
(90° , 180°)



SF_6	정팔면체
SeF_6	정팔면체
PF_6^-	정팔면체
BrF_5^d	사각뿔(AB_5U)
XeF_4^d	사각평면(AB_4U_2)

^a 중심 원자 주위 전자 고밀도 영역의 수, 전자 고밀도 영역은 단일 결합, 이중 결합, 삼중 결합 혹은 비공유 쌍이다. 이들이 전자 기하 구조와 중심 원자의 혼성화를 결정한다.

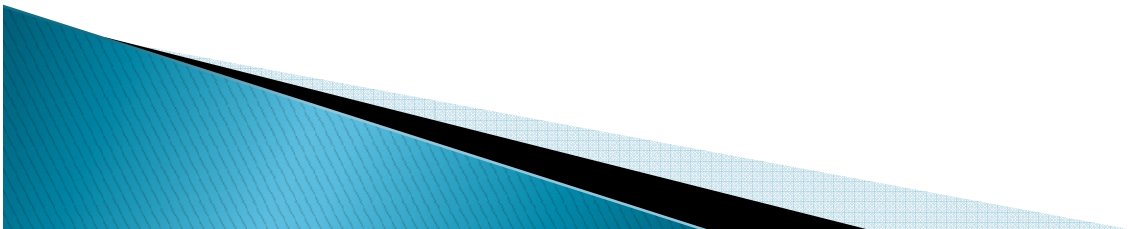
^b 2개의 이중 결합을 가짐.

^c 1개의 삼중 결합을 가짐.

^d 중심 원자는 비공유 전자 쌍(들)을 가짐.

^e 공명 구조를 가지는 결합.

^f 1개의 이중 결합을 가짐.



원자가 전자쌍 반발 (VSEPR - valence-shell electron-pair repulsion)

이론과 분자모양

이론: 중심 원자의 주위에 있는 원자가 전자군들은 다른 전자군과의 반발을 최소화하기 위하여 서로 되도록 멀리 떨어져야 한다는 것이다

분자모양: 2,3,4,5,6개의 사물이 각각 차지하는 공간을 최대를 가지면서 중심점에 부착될 때 생기는 다섯개의 기하학적 모양.
원자핵의 상대적인 위치에 의해 결정

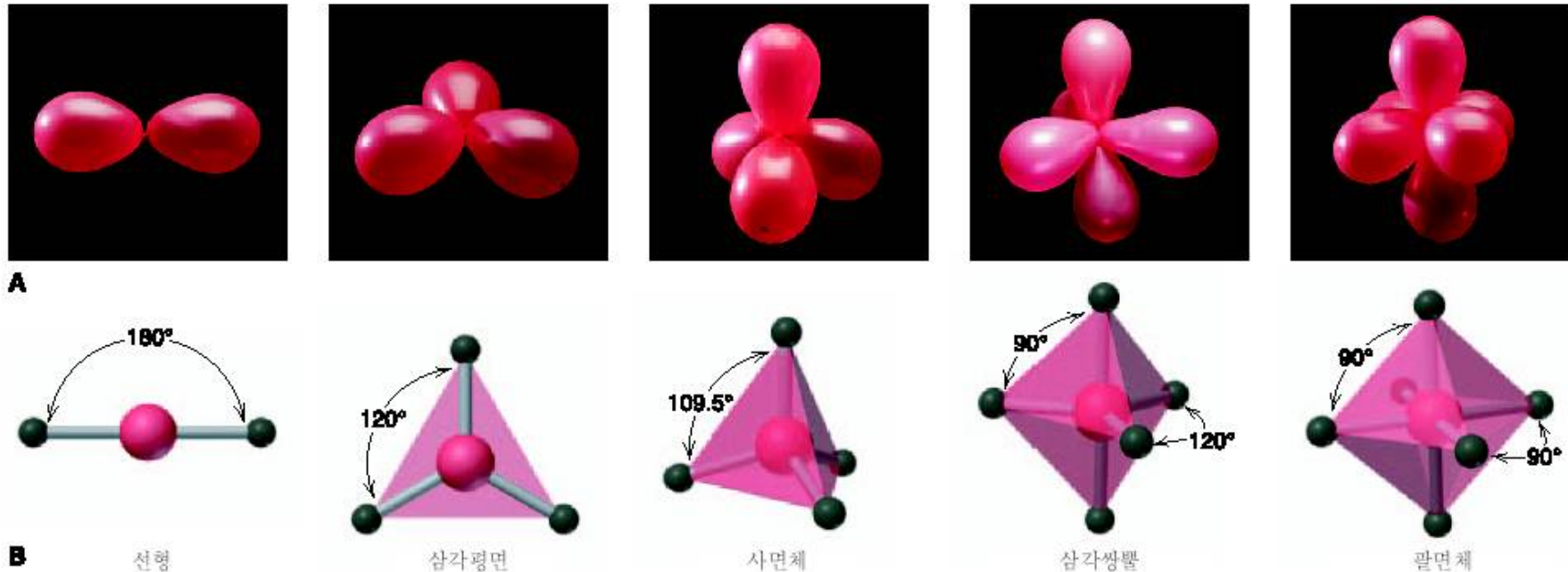
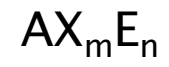


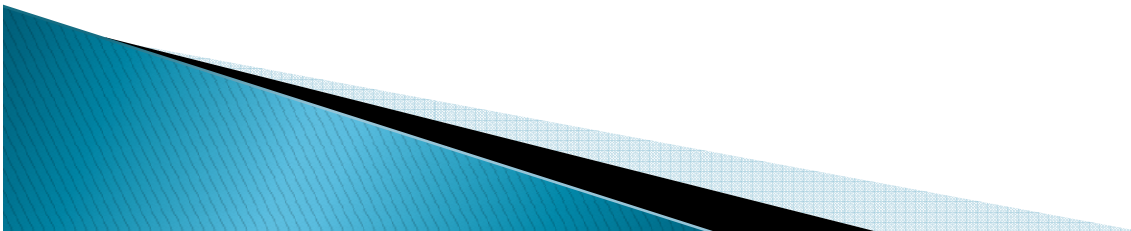
그림 10.3 전자쌍 반발과 다섯 가지 기본적인 분자모양. A, 전자쌍 배열과 비슷하게 2-6개의 연결된 풍선모양으로 다섯 가지의 모형을 보여주는데 각 풍선은 가능한 멀리 떨어져 있다. B, 서로 반발하는 전자쌍이 중심원자에 연결되어 가능한 멀리 떨어져 있다.



A : 중심원자

X : 주위원자

E : 비공유 전자쌍 (보통 고립전자쌍)



두 전자군을 포함하는 분자의 모양 - 직선형 배열

AX_2 (CO_2 , $BeCl_2$)

결합각 180°

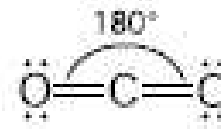
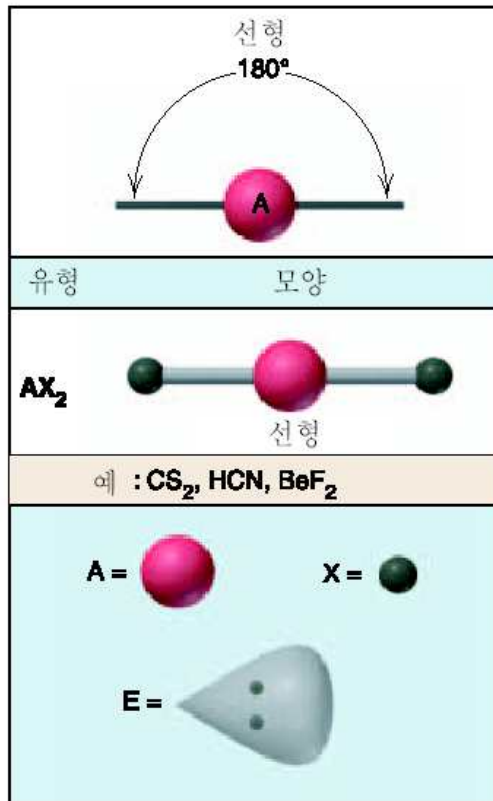


그림 10.4 직선형 전자군 배열의 분자모형.

세 전자군을 포함하는 분자의 모양 - 평면 삼각형 배열
 AX_3 (BF_3 , NO_3^-)
 결합각 120°

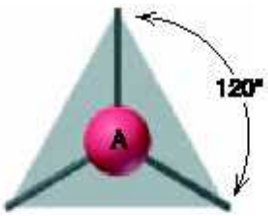


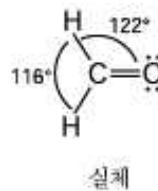
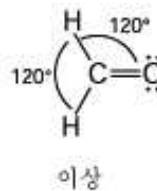
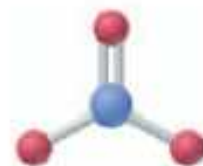
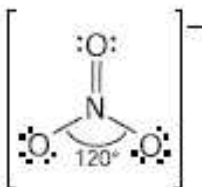
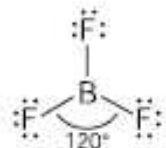
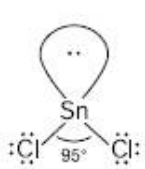
	
유형	모양
AX_3	
	예 : SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-}
AX_2E	
	예 : SO_2 , O_3 , $PbCl_2$, $SnBr_2$

그림 10.5 평면삼각형 전자군 배열의 두 가지 분자모형.



이중결합의 영향: 이중결합이 단일결합 보다 전자 밀도가 높으므로 단일결합을 밀어내어 실제 결합각은 이상적인값에서 멀어진다.



비공유전자쌍의 영향: AX_2E 인 경우 분자모양은 구부러진 모양(bent), V자 모양이 된다. 비공유전자쌍은 하나의 원자핵에만 속해 있기때문에 덜 제한받으며 반발력이 크다

네 전자군을 포함하는 분자의 모양 - 사면체 배열

**AX₄ (CH₄)
결합각 109.5°**

유형	모양
AX ₄	<p>사면체</p>
예 : CH ₄ , SiCl ₄ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻	
AX ₃ E	<p>삼각피라미드</p>
예 : NH ₃ , PF ₃ , ClO ₃ ⁻ , H ₃ O ⁺	
AX ₂ E ₂	<p>구부러진 모양(V자 모양)</p>
예 : H ₂ O, OF ₂ , SCl ₂	

그림 10.6 사면체 전자군 배열의 세 가지 분자모형.

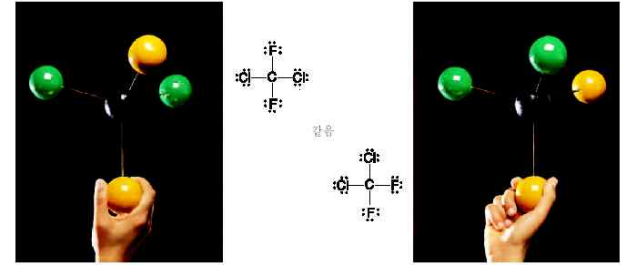
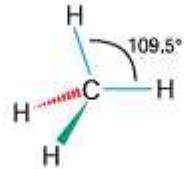
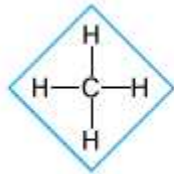
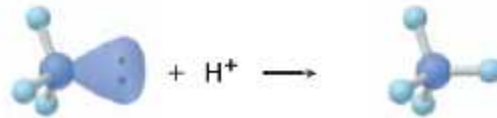
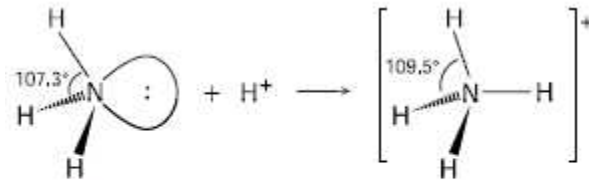
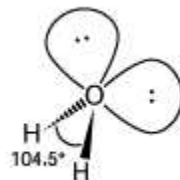


그림 10.7 루이스 구조와 분자모양. 루이스 구조는 모양을 나타내지 않는다. 예를 들면 CCl₄의 경우 두 가지 루이스 구조가 가능해 보이니 모양을 돌려보면 같은 분자임을 알 수 있다.

AX₃E - 삼각피라미드구조, 비공유전자쌍 반발력으로 결합각은 109.5° 보다 작다 (107.3°)



AX₂E₂ - 구부러진모양, V자모양, 두개의 비공유전자쌍 반발력으로 결합각은 109.5° 보다 훨씬작다 (104.5°)



다섯 전자군을 포함하는 분자의 모양 - 삼각쌍뿔 배열
 AX_5 (PCl_5)

수평결합각 120° 수직결합각 90°





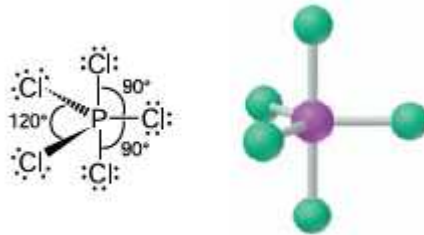
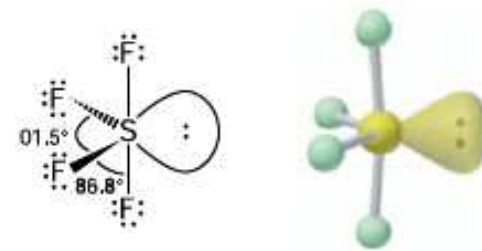
유형	모양
AX_5	 <p>삼각쌍뿔</p>
예 : PF_5, AsF_5, BCl_5	
AX_4E	 <p>시소</p>
예 : $SF_4, XeO_2F_2, IF_4^+, IO_2F_2^-$	
AX_3E_2	 <p>T자 모양</p>
예 : CF_3, BrF_3	
AX_2E_3	 <p>선형</p>
예 : XeF_4, I_3^-, IF_2^-	

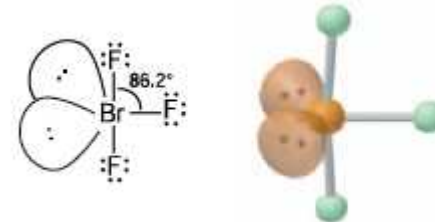
그림 10.8 삼각쌍뿔 전자군 배열의 네 가지 분자모양.



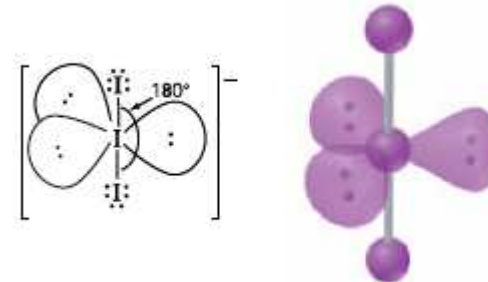
AX_4E - 시소모양(seesaw shape)
 비공유전자쌍반발력이 크므로
 수평 전자군에 위치.
 결합각은 $101.5^\circ, 86.8^\circ$)

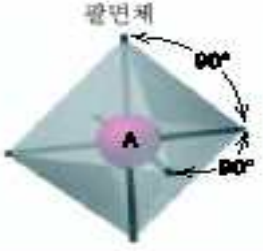





AX_3E_2 - T자 모양
 결합각 수평 86.2°

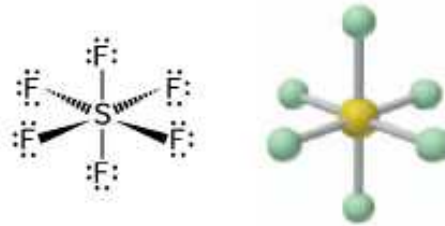


AX_2E_3 - 결합각 수평 180° 직선모양

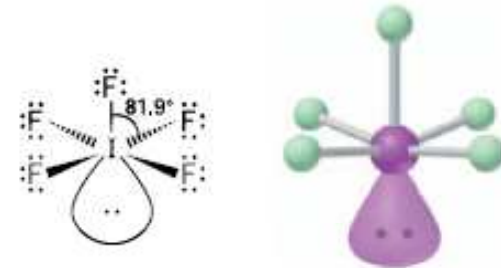


	
유형	모양
AX_6	 팔면체
예 : SF_6, IOF_5	
AX_5E	 사각피라미드
예 : $BrF_5, TeF_6^-, XeOF_4$	
AX_4E_2	 평면사각형
예 : XeF_4, ICl_4^-	

여섯 전자군을 포함하는 분자의 모양 - 팔면체(octahedral) 배열
 AX_6 (SF_6)
 결합각 90°



AX_5E - 사각피라미드 구조
 (square pyramidal shape
 한 개 비공유전자쌍
 IF_5
 결합각은 81.9°)



AX_4E_2 - 평면사각형 구조
 (square planar shape)
 두 개 비공유전자쌍
 XeF_4
 결합각은 90°)

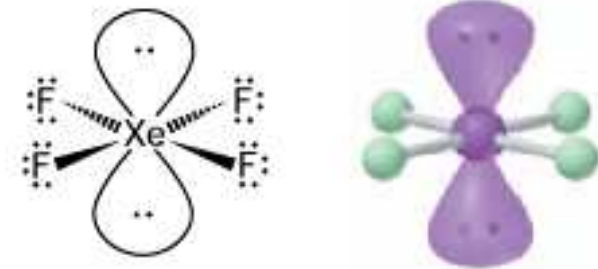


그림 10.9 팔면체 전자군 배열에서의 세 가지 분자모양.