

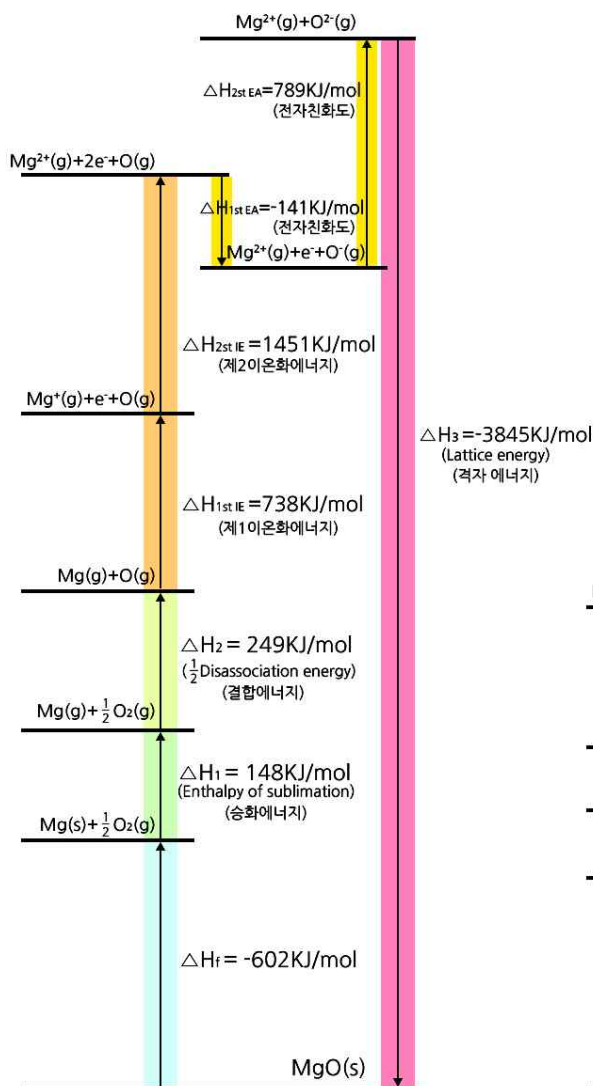
Ch.2 화학 결합과 분자구조(VBT&MOT)

- 심화개념 04. 이온 결합(ionic bond)
- 심화개념 05. VBT & MOT
- 심화개념 06. 분자의 루이스 구조식
- 심화개념 07. VSEPR 이론
- 심화개념 08. 혼성 오비탈
- 심화개념 09. MOT의 특징
- 심화개념 10. MOT의 적용
- 심화개념 11. 동종핵 이원자 분자 : 1주기 전자의 MO
- 심화개념 12. 동종핵 이원자 분자 : 2주기 전자의 MO
- 심화개념 13. 이종핵 이원자 분자 MO

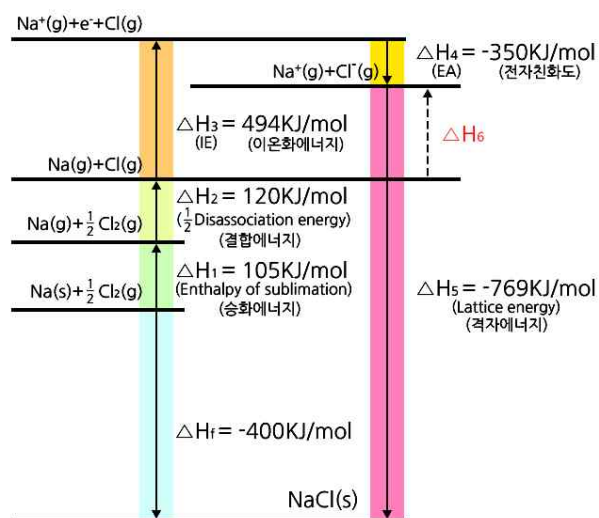
먼저 결합의 mapping이 필요하다

BONDING(결합)			
	이온 결합	공유 결합	금속 결합
hardware (겉모습을 보는 관점)			
software (속모습을 보는 관점)			

1. 이온 결합과 공유 결합을 간단하게 비교 해 보아라.
2. NaCl의 형성 과정을 본 하버 순환으로 자세한 출입관계를 표현해 보시오.



(a) Born-Haber cycle for MgO



(b) Born-Haber cycle for NaCl

1. 공유 결합에서 VBT(원자가 결합 이론)과 MOT(분자 궤도 함수 이론)란 무엇인지 간략하게 설명해 보자.

VBT(valence bonding theory)	MOT(molecular orbital theory)

2. 결합 차수(bond order)

결합	분자	결합 길이(Å)	결합에너지(kJ/mol)
C - C	C ₂ H ₆	1.536	345
C = C	C ₂ H ₄	1.337	612
C ≡ C	C ₂ H ₂	1.204	809

심화 개념 06

분자의 루이스 구조식

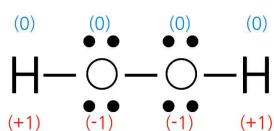
1. 형식 전하와 산화수를 비교하라.

	형식 전하	산화수
정의		
예		
어떤 느낌으로 이해?		

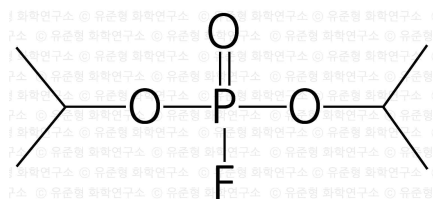
Formal charges (형식전하)

Oxidation numbers (산화수)

© 유준형 화학연구소

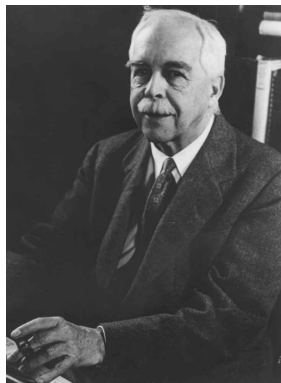


예제1) 다음 화합물의 중심원자 인(P)의 산화수와 형식전하를 구해보라.



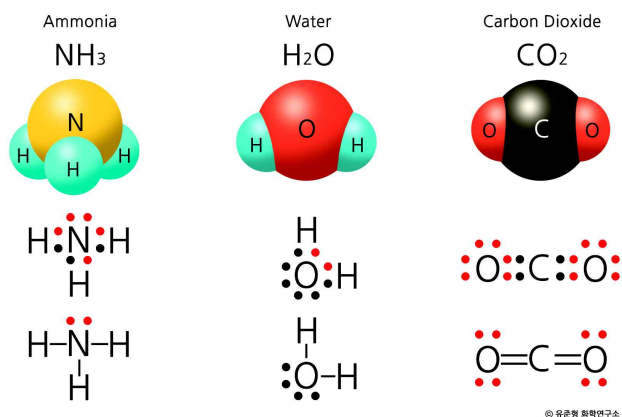
2. 루이스 구조 그리기(Drawing Lewis diagrams)

큰 틀 : 분자식 → 루이스구조식 → 분자의 모양 → 분자의 극성

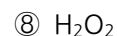
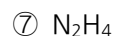
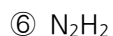


G. N. Lewis(1875~1946)

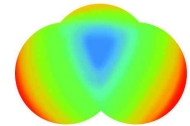
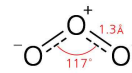
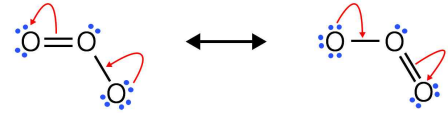
- step 1 옥텟규칙에 맞는 총 전자 수 계산(H, He : 2개, 나머지 : 8개)
- step 2 원자가 전자 수 계산
- step 3 (step 1-step 2)/2=(공유 전자 수)/2=공유결합계수
- step 4 옥텟규칙에 맞도록 전자 수 비공유 전자쌍 표시
- step 5 형식전하 표시



예제 1) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라.

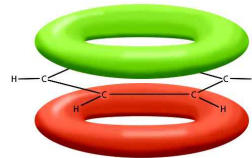
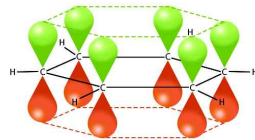
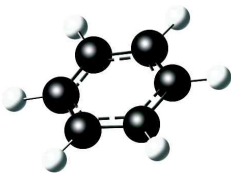
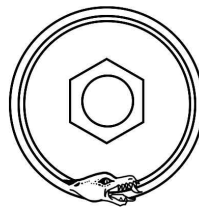
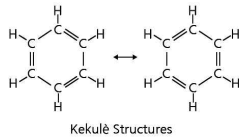


3. 공명구조(Resonance forms) : 루이스 구조(옥텟구조)를 만족하기 위한 가상의 구조



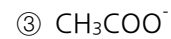
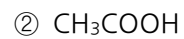
The 'averaged' structure of ozone showing the delocalized molecular orbital.

© 유준형 화학연구소



© 유준형 화학연구소

예제2) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라.

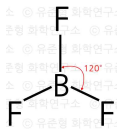


4. 8전자 규칙의 한계(Breakdown of the octet rule)

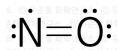
① 2개 → H_2 ${}_2\text{He}$ ${}_3\text{Li}^+$

② 4개 → BeH_2

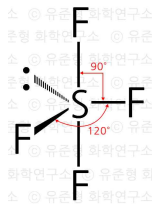
③ 6개 → BF_3



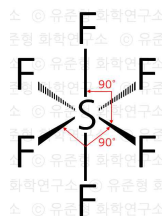
④ 7개 → NO



⑤ 10개 → SF_4



⑥ 12개 → SF_6



예제3) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라.(Cl 시리즈)

① HClO

② HClO_2

③ HClO_3

④ HClO_4

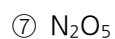
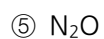
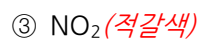
⑤ ClO^-

⑥ ClO_2^-

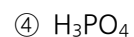
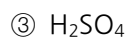
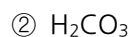
⑦ ClO_3^-

⑧ ClO_4^-

예제4) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라. (N 시리즈)



예제5) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라.



심화 개념 07

VSEPR 이론

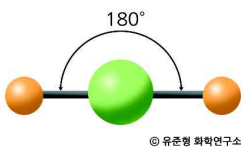
※ 원자가 겹칠 전자쌍 반발이론(Valence Shell Electron-Pair Repulsion theory)

: 전자쌍 반발의 최소화, 결합각은 최대화

SN(입체수, steric number) =

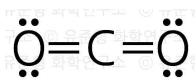
예제 1) BrO_4^- 에서 Br의 입체수를 구하라.

1. AX_2 : (직)선형(Linear)

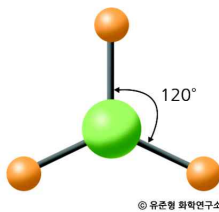


① $\text{SN} = 2 + 0 (\quad)$

CO_2



2. AX_3 : 평면 삼각(Trigonal planar)

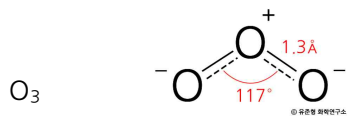


① $\text{SN} = 3 + 0 (\quad)$

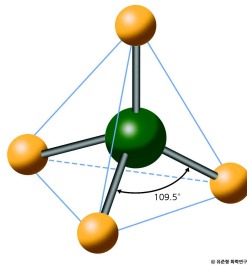
BF_3



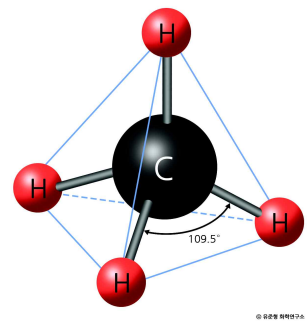
② $SN = 2 + 1 (\quad)$



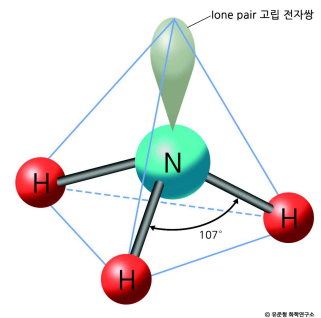
3. AX_4 : 정사면체(tetrahedral)



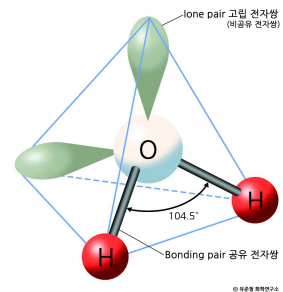
① $SN = 4 + 0 (\quad)$



② $SN = 3 + 1 (\quad)$



③ $SN = 2 + 2 (\quad)$

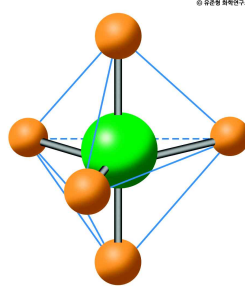


	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
비공유 전자쌍의 수			
결합각			

※ 반발의 형태

비공유전자쌍끼리 반발 > 비공유 전자쌍과 결합전자쌍과의 반발력 > 결합 전자쌍끼리 반발력

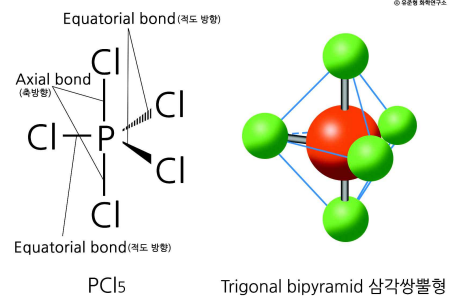
4. AX₅ : 삼각쌍뿔(trigonal bipyramidal)



① $SN = 5 + 0$ ()

PCl₅는 적도방향(equatorial bond)보다 축 방향(axial bond) 길이가 길다. 그 이유가 무엇일까.

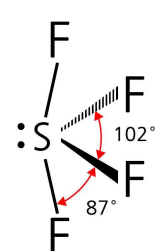
입체수(SN)가 5인 경우는 sp³d 혼성이다. sp³d 혼성하는 대부분의 분자나 이온인 경우 축방향이 적도 방향보다 길다. 축방향은 pd 혼성으로 적도방향은 sp² 혼성으로 되어 있다. 따라서 보다 전기음성적인 s 성질이 큰 적도방향의 결합길이가 짧다.



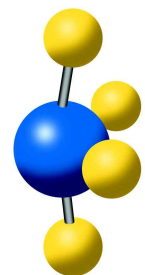
② $SN = 4 + 1$ ()

SF₅는 비공유 전자쌍이 적도 방향쪽에 존재한다. 근데 비공유 전자쌍이 왜 축방향에 있으면 안될까. '90도 반발의 원리'로, 공유 전자쌍(B.P)-고립전자쌍(L.P)간 90도 반발이 작은 구조가 안정하기 때문이다.

만약, SF₄에서 고립전자쌍 한 쌍이 적도방향에 있다면 B.P-L.P 간 90도 반발이 2개, 축 방향에 있다면 B.P-L.P 간 90도 반발이 3개가 되므로, 고립전자쌍이 적도방향에 있는 구조가 더 안정하게 된다.

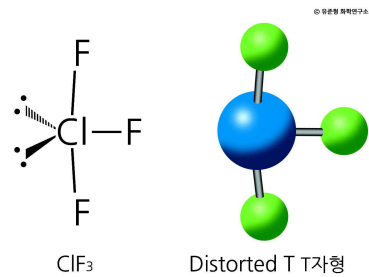


SF₄

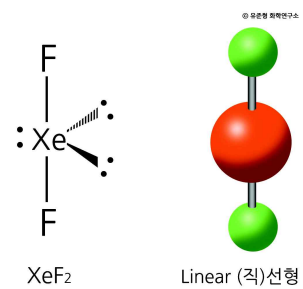


Seesaw 시소형

③ $SN = 3 + 2 (\quad)$

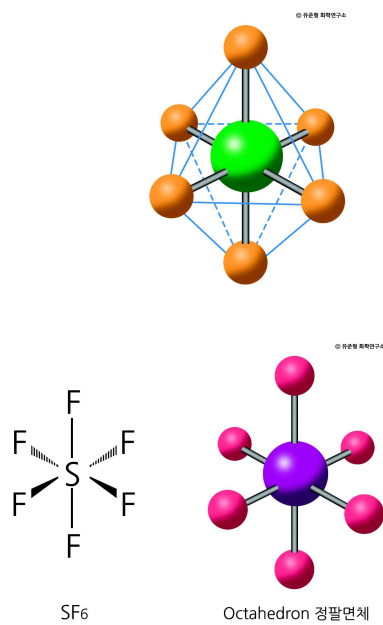


④ $SN = 2 + 3 (\quad)$

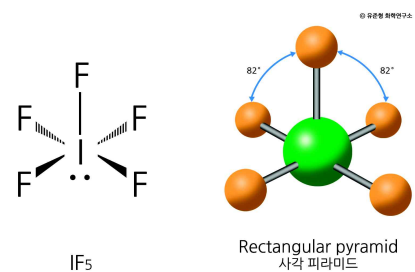


5. AX_6 : 정팔면체(Octahedral)

① $SN = 6 + 0 (\quad)$



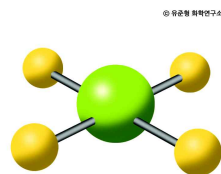
② $SN = 5 + 1 (\quad)$



③ $SN = 4 + 2 (\quad)$



IF₄

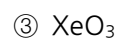
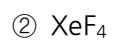
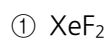


Plain square 평면 사각

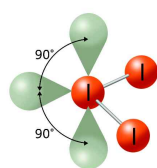
예제6) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라.(S 시리즈)



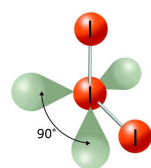
예제7) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라.(Xe 시리즈)



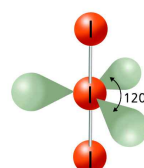
예제8) 다음 화학종의 루이스 구조식을 그리고, 모든 원자의 형식전하를 표시하라.



a. Possible I_3^-



b. Possible I_3^-



c. Possible I_3^-

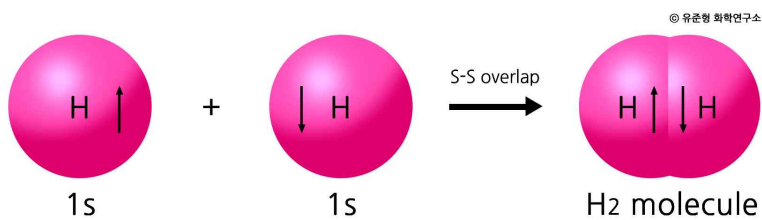
© 유관형 화학연구소

1. 원자가 결합이론(valence bond theory)이란?

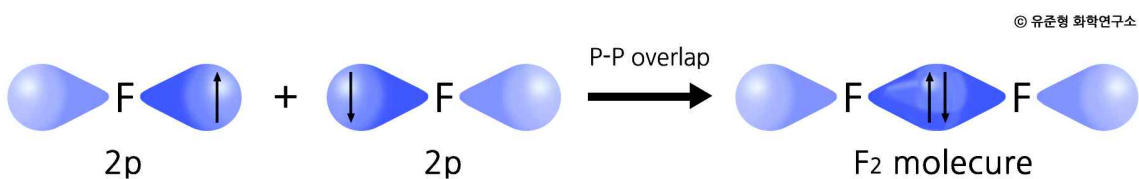
Bond theory in which electrons are viewed as localized either between particular pairs of atoms or lone pairs on atoms.

1) 시그마 결합(σ bond)이란?

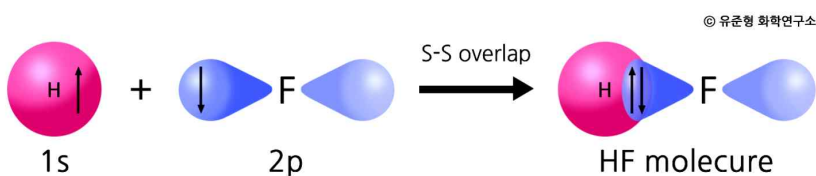
① $H_2 \rightarrow \sigma(s-s)$ bond



② $F_2 \rightarrow \sigma(p-p)$ bond



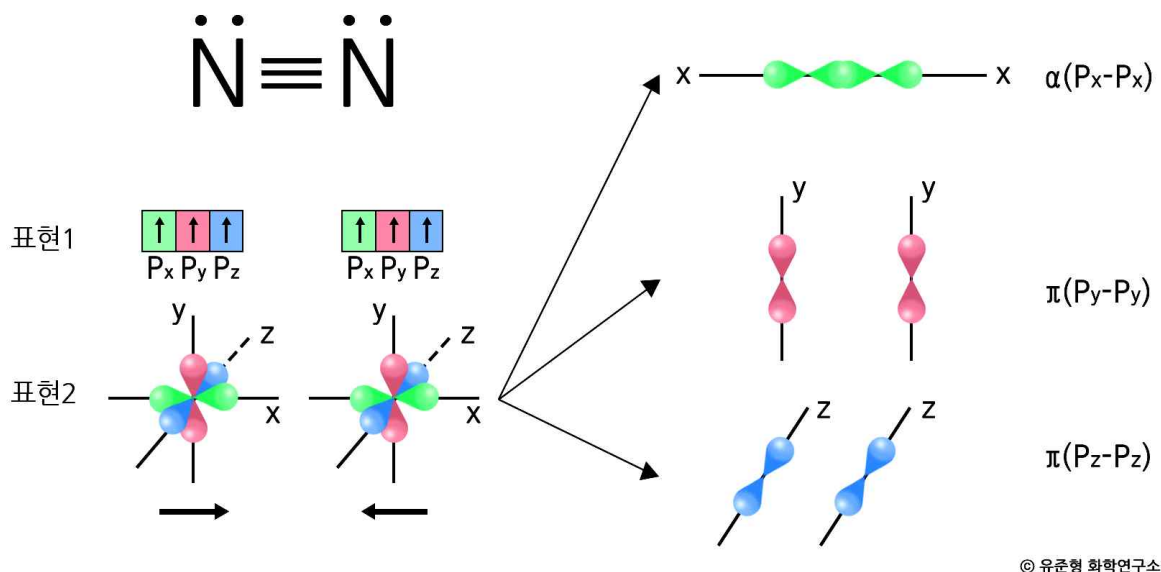
③ $HF \rightarrow \sigma(s-p)$ bond



2) 파이 결합(π bond)이란?

질소 원자(N)를 전자배치하면, $1s^2 2s^2 2p^3$ 이다. 원자가전자(홀 전자)는 2p에 있다. 홀 전자 3개가 p_x , p_y , p_z 에 각각 있다(표현1). 각 질소 원자(N)가 접근을 하면, p_x 끼리는 핵과 핵사이의 정면충돌로 결합한다(표현2). 이러한 결합을 $\sigma(p-p)$ 결합(bond)이라고 한다. 하지만, p_y , p_z 오비탈은 핵과 핵 사이를 잇지 않고 위아래 또는 앞뒤로 결합을 한다. 이러한 오비탈 간의 측면 충돌을 $\pi(p-p)$ 결합(bond)이라고 한다. π 결합은 원자핵의 전하로부터 거리가 멀기 때문에 시그마 결합보다 결합력이 약하고 에너지 준위가 높다. 또한 파이 결합은 시그마 결합과 다르게 마디면이 존재한다.

이중 결합을 하는 원자들은 1개의 시그마 결합과 1개의 파이 결합을 , 삼중 결합을 하고 있는 원자들은 1개의 시그마 결합과 2개의 파이 결합을 하고 있다.



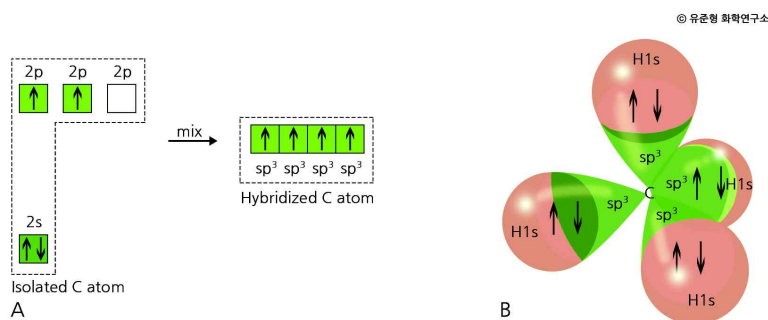
2. 혼성 궤도 함수(Orbital hybridization)

혼성 오비탈은 분자의 모양 보고 나온 이론으로 공유 결합을 정성적으로 설명하기 위해 나온 이론이다. 두 개 이상의 원자 오비탈을 섞어(hybrid) 만들어진 것으로 원래 오비탈과는 전혀 다른 새로운 오비탈이다. 혼성 오비탈은 원자가 결합이론(VBT)이 더 확장된 이론이다.

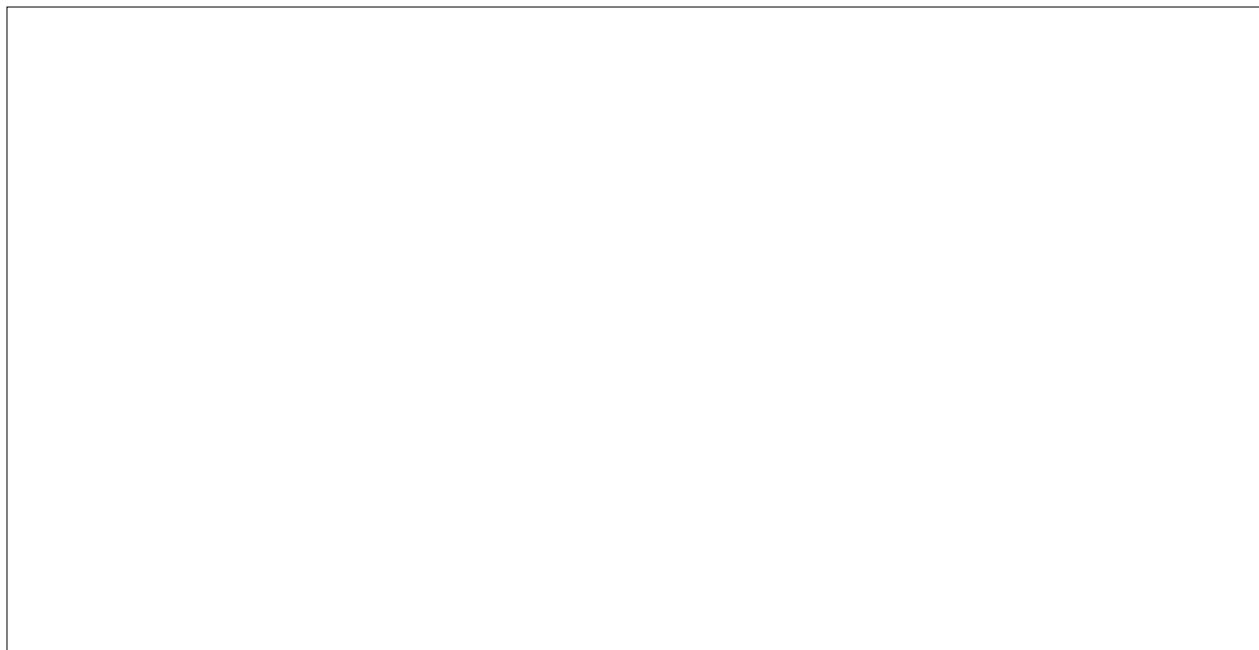
예를 들어 설명할 텐데, 메테인 분자(CH_4)의 설명을 집중해라.

① “ sp^3 혼성 궤도함수”를 그려라.

대표 예) CH_4



- 네 개의 원자가 전자는 네 개의 sp^3 혼성 오비탈을 하나씩 채운다.
- 각 혼성 오비탈이 H 원자의 1s 원자 오비탈과 겹쳐지면서 네 개의 C-H 결합을 형성한다.



CH_4 를 전자 현미경으로 보면 정사면체로 나타나고 결합각 109.5° , 결합길이 또한 4개 모두 같다. 과학자들은 이러한 화학 결합상태를 설명해야 된다. 수소 원자(1H)의 전자 배치를 보면, $1s^1$ 이다. s 오비탈에 홀 전자가 화학 결합에 참여한다.

그런데 문제는 탄소(${}_6\text{C}$)이다. 탄소의 전자배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^2$ 이다. 홀 전자가 2개이다. 홀 전자가 결합에 참여한다고 하면, 화학 결합을 두 번 한다. 그런데, 실제로 CH_4 를 전자 현미경으로 보면, 결합을 4번 하고 있다. 이 4번의 결합을 설명해야 한다.

C의 2s오비탈의 전자 하나를 2p에 올린다면(그림b), 홀 전자를 4개를 만들어 화학 결합 4개를 만들 수 있다. 하지만 2s와 2p의 에너지가 달라 화학 결합의 길이가 달라진다. 하지만 실제로 결합길이가 같다.

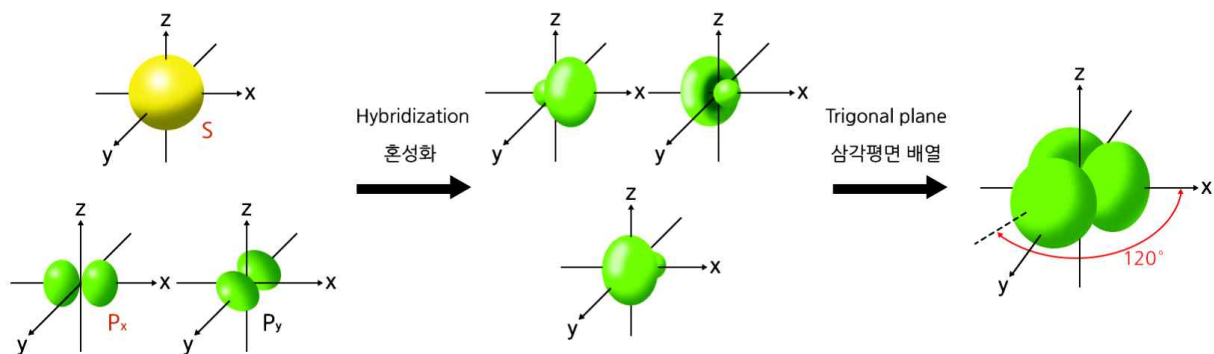
그래서 CH_4 의 4번의 결합과 결합 길이가 같아야 되므로 s 오비탈 하나와 p 오비탈 3개를 합쳐(hybrid) 새로운 방(room)을 만든다. 그 방 이름이 $s^1 p^3$ 혼성 오비탈(hybridized orbital, 혼성 궤도함수)이라고 하고 에너지는 같다.

sp^3 에서 s 성질(character)는 25%, p 성질(character)는 75%이다. p character가 크다. sp^3 각각의 방(room)들은 무엇이 다를까. 방향성 즉, 자기 양자수(m_l)가 다르다.



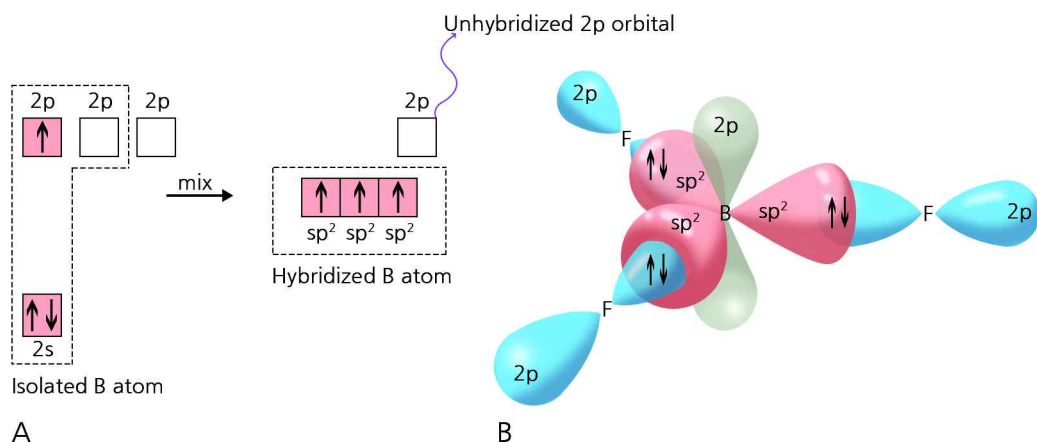
② “ sp^2 혼성 궤도함수”를 그려라.

중심 원자는 한 개의 s와 두 개의 p오비탈을 결합하여 축이 120° 각도로 벌어져 정 삼각형 꼭지점을 가리키는 세 개의 sp^2 혼성 오비탈을 형성한다.



© 유준형 화학연구소

대표 예1) BF_3



© 유준형 화학연구소

- 세 개의 원자가 전자는 세 개의 sp^2 혼성 오비탈을 하나씩 채운다.
- 각 혼성 오비탈이 F원자의 2p 원자 오비탈과 겹쳐지면서 세 개의 B-F 결합을 형성한다.
- 세 sp^2 오비탈은 삼각 평면 내에 있으며, 혼성에 참여하지 않은 2p 오비탈은 이 평면에 수직이다.

마찬가지로 BF_3 를 전자 현미경으로 보면 평면 삼각형으로 나타나고 결합각 120° , 결합길이 또한 3개 모두 같다. 과학자들은 이러한 화학 결합상태를 설명해야 된다. 플루오린 원자(9F)의 전자 배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^5$ 이다. p 오비탈에 홀 전자가 화학 결합에 참여한다.

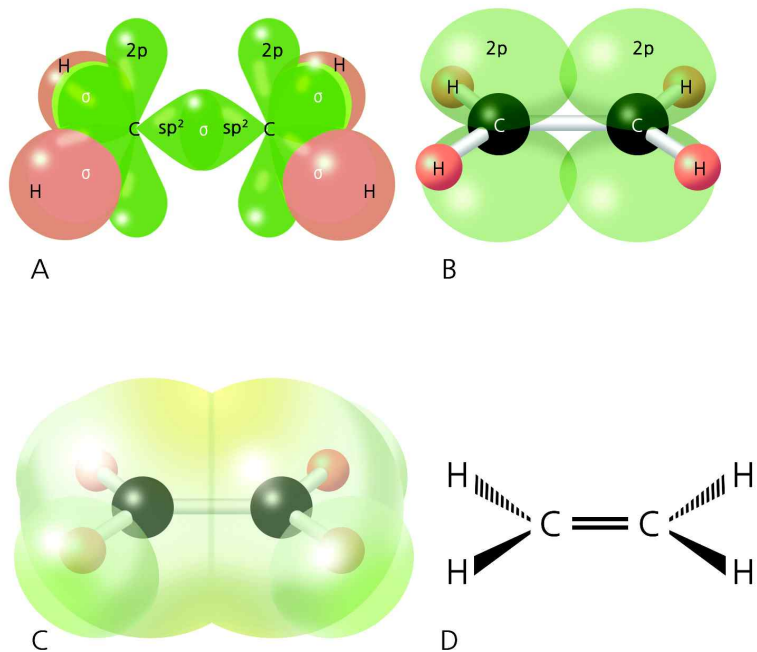
그런데 문제는 붕소(5B)이다. 붕소의 전자배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^1$ 이다. 홀 전자가 1개이다. 홀 전자가 결합에 참여한다고 가정하면, 화학 결합을 한번 한다. 그런데, 실제로 BF_3 를 전자 현미경으로 보면, 결합을 3번 하고 있다. 이 3번의 결합을 설명해야 한다.

B의 2s오비탈의 전자 하나를 2p에 올린다면(그림b), 홀 전자를 3개를 만들어 화학 결합 3개를 만들 수 있다. 하지만 2s와 2p의 에너지가 달라 화학 결합의 길이가 달라진다. 하지만 실제로 결합길이가 같다.

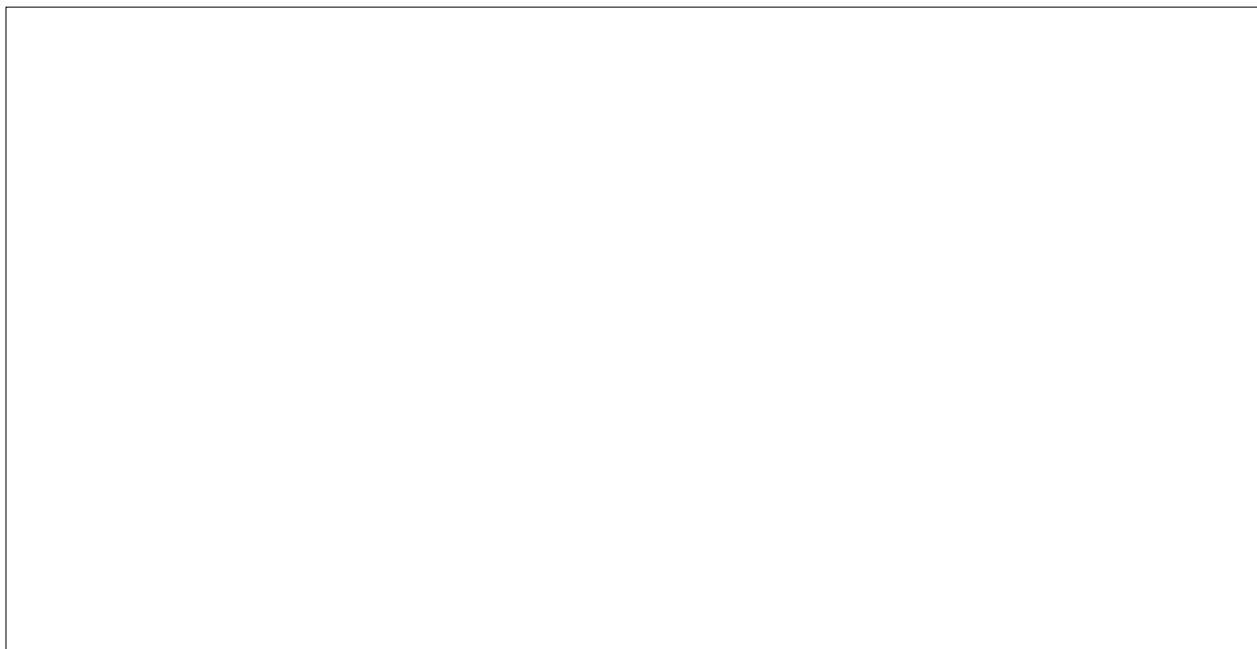
그래서 BF_3 의 3번의 결합과 결합 길이가 같아야 되므로 s 오비탈 하나와 p 오비탈 2개를 합쳐(hybrid) 새로운 방(room)을 만든다. 그 방 이름이 sp^2 혼성 오비탈(hybridized orbital, 혼성 궤도함수)이라고 하고 에너지는 같다.

sp^2 에서 s 성질(character)는 33%, p 성질(character)는 67%이다. p character가 크다. sp^2 각각의 방(room)들은 무엇이 다를까. 방향성 즉, 자기 양자수(m_l)가 다르다.

대표 예2) C_2H_4



C₂H₄에서 각 C의 원자는 sp²혼성을 하고 있으며, 두 개의 sp²혼성 오비탈은 C-H 시그마 결합을 형성하는데, 나머지 sp²오비탈은 C-C 시그마 결합을 형성하는데 사용 된다. 혼성에 참여하지 않은 두 개의 2p오비탈은 옆으로 중첩 되어 결합을 형성한다.

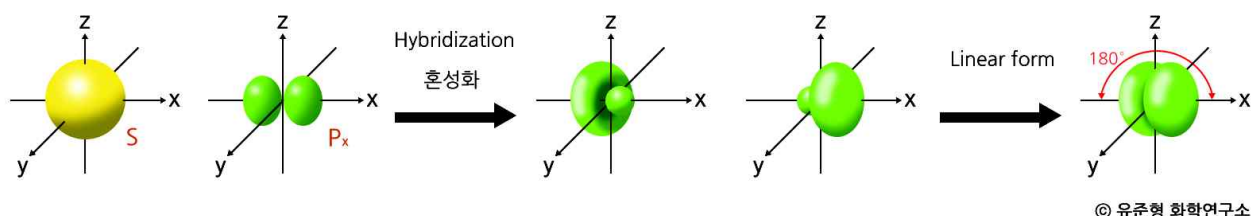


이중결합에서 하나는 시그마, 다른 하나는 파이 결합이다. C₂H₄로 설명한다. ⁶C의 전자배치를 보면, 1s²2s²2p²이다. 2s 전자 하나를 2p로 올리면, 홀 전자 4개가 만들어 진다(그림b). 이 때, s 오비탈 하나와 p 오비탈 2개를 합쳐(hybrid) 새로운 방(room)을 만든다. 그 방 이름이 s¹p² 혼성 오비탈(hybridized orbital, 혼성 궤도함수)이라고 하고 에너지는 같다.

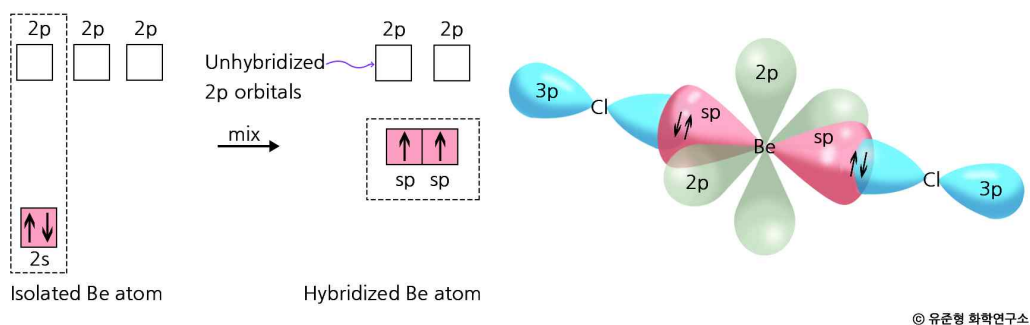
새롭게 만들어진 방(room, s¹p²)에 H원자의 s오비탈 2개, C원자 s¹p² 혼성 오비탈 1개를 결합시킨다. 혼성에 참여하지 않은 p오비탈끼리 핵과 핵 사이를 잇지 않고 위아래 결합(측면 결합)을 하여 파이 결합을 형성한다.

③ “sp 혼성 궤도함수”를 그려라.

중심원자는 한 개의 s와 한 개의 p오비탈을 결합하여 서로 180° 떨어져 있는 두 개의 sp혼성 오비탈을 형성한다.



대표 예1) BeCl_2



- 두 개의 원자가 전자는 두 개의 sp 혼성 오비탈을 하나씩 채운다. 각 혼성 오비탈이 Cl원자의 3p 원자 오비탈과 겹치면서 두 개의 Be-Cl 결합을 형성한다.
- 두 sp 오비탈은 결합축 상에 있으며, 혼성에 참여하지 않은 비어 있는 두 개의 2p 오비탈은 서로 수직이면서 sp 혼성 오비탈과도 수직을 이루고 있다.

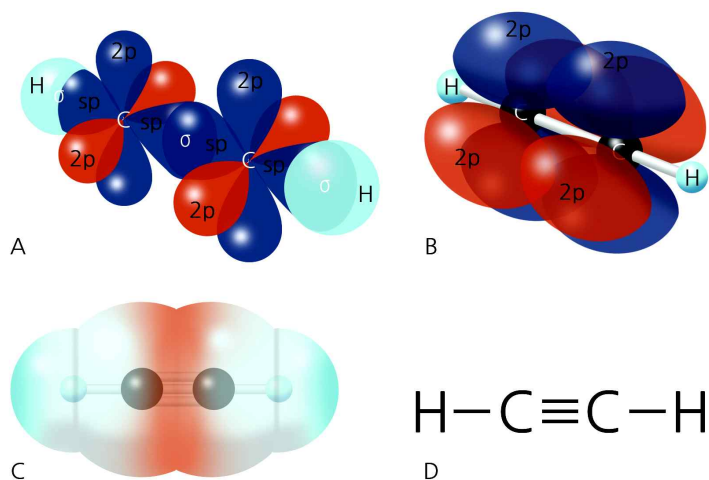
마찬가지로 BeH_2 를 전자 현미경으로 보면 직선형으로 나타나고 결합각 180° , 결합길이 또한 2개 모두 같다. 과학자들은 이러한 화학 결합상태를 설명해야 된다. 베릴륨 원자(4Be)의 전자 배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^0$ 이다. p 오비탈에 홀 전자가 없어 화학 결합을 할 수 없다. 하지만, BeH_2 는 화학결합을 하고, 직선형이다.

Be의 2s오비탈의 전자 하나를 2p에 올린다면(그림b), 홀 전자를 2개를 만들어 화학 결합 2개를 만들 수 있다. 하지만 2s와 2p의 에너지가 달라 화학 결합의 길이가 달라진다. 하지만 실제로 결합길이가 같다.

그래서 BeH_2 의 2번의 결합과 결합 길이가 같아야 되므로 s 오비탈 하나와 p 오비탈 1개를 합쳐(hybrid) 새로운 방(room)을 만든다. 그 방 이름이 $s^1 p^1$ 혼성 오비탈(hybridized orbital, 혼성 궤도함수)이라고 하고 에너지는 같다. 새롭게 만들어진 방(room, $s^1 p^1$)에 H원자의 s오비탈 2개를 결합시킨다.

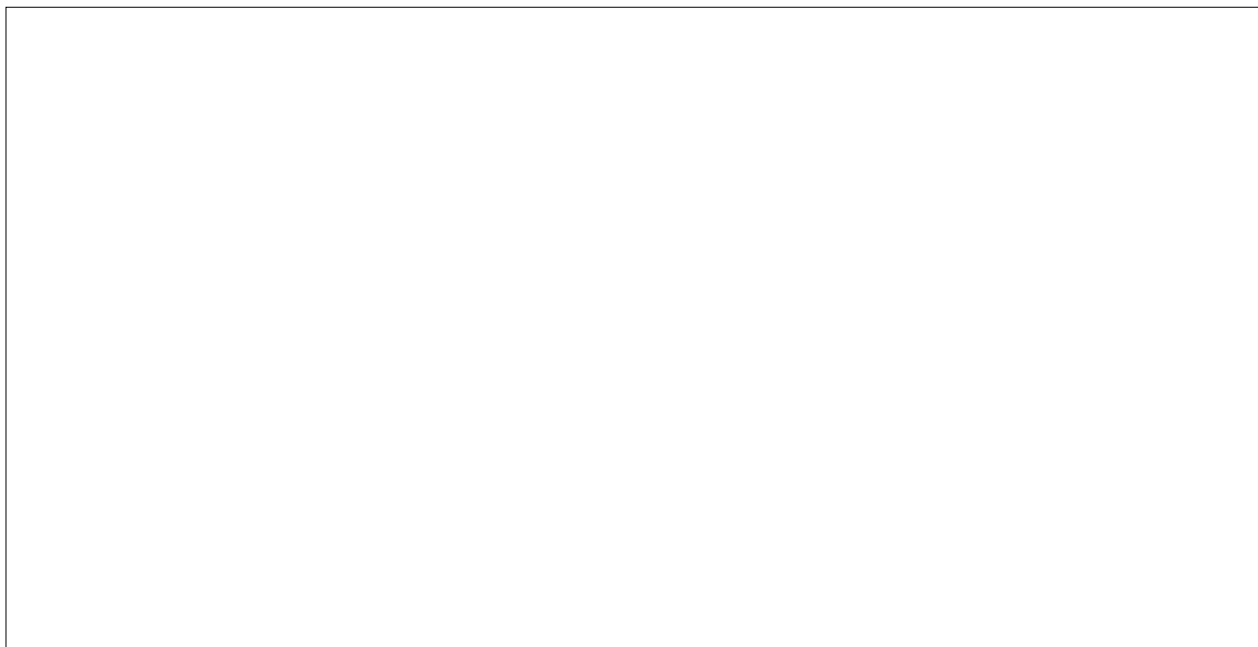
sp에서 s 성질(character)는 50%, p 성질(character)는 50%이다. sp 각각의 방(room)들은 무엇이 다를까. 방향성 즉, 자기 양자수(m)가 다르다.

대표 예2) C_2H_2



© 유준형 화학연구소

C_2H_2 에서 각 C 원자는 sp혼성을 하고 있으며, 한 개의 sp혼성 오비탈은 C-H σ 결합을 형성하는데, 나머지 sp 혼성오비탈은 C-C σ 결합을 형성하는데 사용 된다. 혼성에 참여하지 않은 한 쌍의 2p 오비탈은 σ 결합 축 위와 아래에 로브를 가지는 π 결합을, 나머지 한 쌍의 2p 오비탈은 σ 결합 축 앞과 뒤에 로브를 가지는 π 결합을 형성한다.

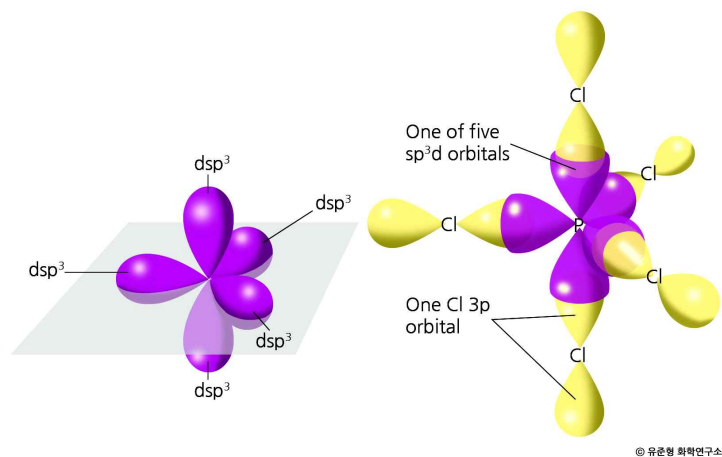


삼중결합에서 하나는 시그마, 다른 두개는 파이 결합이다. C_2H_2 로 설명한다. ${}_6C$ 의 전자배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^2$ 이다. $2s$ 전자 하나를 $2p$ 로 올리면, 홀 전자 4개가 만들어 진다(그림b). 이 때, s 오비탈 하나와 p 오비탈 1개를 합쳐(hybrid) 새로운 방(room)을 만든다. 그 방 이름이 $s^1 p^1$ 혼성 오비탈(hybridized orbital, 혼성 궤도함수)이라고 하고 에너지는 같다.

새롭게 만들어진 방(room, $s^1 p^1$)에 H원자의 s 오비탈 1개, C원자 $s^1 p^1$ 혼성 오비탈 1개를 결합시킨다. 혼성에 참여하지 않은 p 오비탈끼리 핵과 핵 사이를 잇지 않고 위아래 앞뒤로 결합(측면 결합)을 하여 파이 결합을 형성한다.

④ sp^3d 혼성 궤도함수

대표 예) PCl_5



마찬가지로 PF_5 를 전자 현미경으로 보면 삼각 쌍뿔형으로 나타나고 결합각 120° , 90° 이다. 과학자들은 이러한 화학 결합상태를 설명해야 된다. 플루오린 원자($_9F$)의 전자 배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^5$ 이다. p 오비탈에 홀 전자가 화학 결합에 참여한다.

그런데 문제는 인($_{15}P$)이다. 인의 전자배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 이다. 홀 전자가 3개이다. 홀 전자가 결합에 참여한다고 가정하면, 화학 결합을 3번 한다. 그런데, 실제로 PF_5 를 전자 현미경으로 보면, 결합을 5번 하고 있다. 이 5번의 결합을 설명해야 한다.

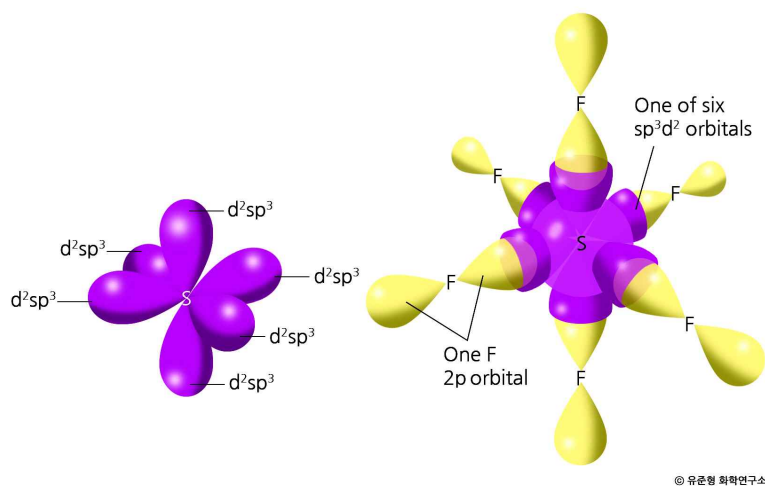
P의 2s오비탈의 전자 하나를 3d에 올린다면(그림b), 홀 전자를 5개를 만들어 화학 결합 5개를 만들 수 있다. 하지만 3s, 3p, 3d의 에너지가 달라 화학 결합의 길이가 달라진다. 하지만 실제로 결합길이가 거의 같다.

그래서 s 오비탈 하나, p 오비탈 3개, d 오비탈 1개를 합쳐(hybrid) 새로운 방(room)을 만든다. 그 방 이름이 $s^1p^3d^1$ 혼성 오비탈(hybridized orbital, 혼성 궤도함수)이라고 하고 에너지는 같다. $s^1p^3d^2$ 각각의 방(room)들은 무엇이 다를까. 방향성 즉, 자기 양자수(m_l)가 다르다.

SN=5만의 특성이 있다. 만약 5개의 혼성 오비탈이 골고루 섞여 있다면(s 성질(character) 20%, p 성질(character) 60%, d 성질(character) 20%) 결합길이가 같게 나온다. 그런데 실제 결합길이를 측정해 보니 축상 길이가 약간 길게 나왔다. 축상 길이는 d, p character가, 횡상 길이는 sp character가 크기 때문이다. 전기음성적인 s성질이 큰 횡상방향의 결합길이가 d성질이 큰 축방향의 결합길이보다 짧아지게 됩니다. 따라서 시소형이나 굽은 T형에서도 축방향이 더 길다. 비빔밥이 골고루 섞이지 않은 것이다.

⑤ sp^3d^2 혼성 궤도함수

대표 예) SF_6



마찬가지로 SF_6 를 전자 현미경으로 보면 정 팔면형으로 나타나고 결합각 모두 90° 이다. 과학자들은 이러한 화학 결합상태를 설명해야 된다. 플루오린 원자($_9F$)의 전자 배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^5$ 이다. p 오비탈에 홀 전자가 화학 결합에 참여한다.

그런데 문제는 인($_{16}S$)이다. 황($_{16}S$)의 전자배치를 보면, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 이다. 홀 전자가 2개이다. 홀 전자가 결합에 참여한다고 가정하면, 화학 결합을 2번 한다. 그런데, 실제로 SF_6 를 전자 현미경으로 보면, 결합을 6번 하고 있다. 이 6번의 결합을 설명해야 한다.

S의 2s, 2p오비탈의 각 전자 하나를 3d에 올린다면(그림b), 홀 전자를 6개를 만들어 화학 결합 6개를 만들 수 있다. 하지만 3s, 3p, 3d의 에너지가 달라 화학 결합의 길이가 달라진다. 하지만 실제로 결합길이가 거의 같다.

그래서 s 오비탈 하나, p 오비탈 3개, d 오비탈 2개를 합쳐(hybrid) 새로운 방(room)을 만든다. 그 방 이름이 $s^1p^3d^2$ 혼성 오비탈(hybridized orbital, 혼성 궤도함수)이라고 하고 에너지는 같다. $s^1p^3d^2$ 각각의 방(room)들은 무엇이 다를까. 방향성 즉, 자기 양자수(m_l)가 다르다.

※ 정리

입체수	혼성궤도함수	모양	결합각
AX_2		선형	
AX_3		평면삼각	
AX_4		정사면체	
AX_5		삼각쌍뿔	
AX_6		정팔면체	

[화학올림피아드(KMChC) 기출]

예제 1) 다음 구조의 화합물에서 C1, C2, C3, C4 원자의 혼성오비탈이 순서대로 쓰인 것을 고르시오.



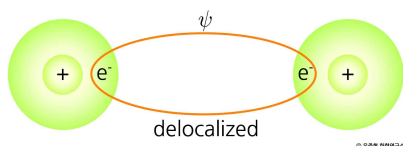
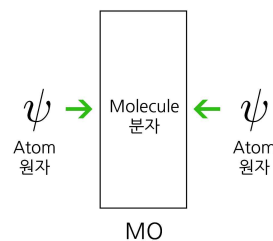
	C1	C2	C3	C4
①	sp^3	sp^3	sp^3	sp^2
②	sp^3	sp	sp	sp^3
③	sp^2	sp	sp	sp^3
④	sp^3	sp	sp	sp^2

1. 지금 까지 VBT이론을 배웠다. 장점이 무엇이며, 한계가 있다면 무엇인가?

VBT(valence bonding theory)	MOT(molecular orbital theory)
VBT는 <u>겉모습(hardware)</u>을 보는 관점이다. e^-가 접근하여 결합을 하는데 전자를 입자(particle) 관점으로 설명한다. 그래서 점을 찍는다. 화학에서 이를 "<u>localized되어 있다(딱 정해져 있다)</u>"라고 표현한다. VBT의 대표적인 예는 <u>옥텟 규칙, 루이스 구조, 공명(localized의 한계를 극복하기 위해 등장), 혼성오비탈, FC</u>이다(이런 전반적인 이론을 합쳐서 VBT라고 한다). 이들을 집대성 한 것이 VSEPR이고 <u>분자 모양(구조)</u>을 예측하는데 탁월하다. 우리는 여기에 익숙하고 많이 발전했다.	MOT는 <u>속모습(software)</u>을 보는 관점이다. e^-가 접근하여 결합을 하는데 전자를 파동(wave) 관점으로 설명한다. 파동이 만나면 보강 또는 상쇄간섭이 된다. 파동이니까 "<u>delocalized(퍼져)되어 있다</u>"라고 표현한다. 현대 과학에서는 이게 정확하다. BUT 고전화학을 무시하면 안 된다(마치 보수파가 필요한 것처럼 말이다.). <u>결합차수(BO), 자기적 성질(상/반자기), 분광학적 성질(원자의 IE계산 했다. 분자의 IE도 알게 될 것이다), 분자의 전자 전이, 유기화학에서 SN1, SN2반응</u>도 이해하게 된다. 이들은 <u>분자의 속 성질</u>을 예측하는데 유용하다. 우리는 VBT에 익숙하지만, 양자화가 발전하면서 MOT도 같이 발전 했다.

2. MOT의 특징은 무엇인가?

원자가 만나 분자를 만든다. 화학반응에 참여하는 원자가 전자가 서로 공유하면서 분자(물질)를 만드는 것이다. e^- 를 입자(particle) 관점으로 설명했다.



VBT에서는 e^- 를 localized로 설명 했다. MOT에서는 e^- 를 delocalized로 설명한다. 즉, e^- 의 운동을 파동의 함수로 기술하게 된다. 그래서 간섭(보강/상쇄)이 생긴다. 파동이 만나 보강간섭이 일어나면 진폭이 커지고, 상쇄간섭이 일어나면 진폭이 없어진다.

가는 파동의 위상이다. 위로 볼록 2개가 만나, 위로 많이 볼록한 **보강 간섭**이다. 이게 **결합성분자오비탈 (bonding MO, σ)**이라고 한다. -는 아래로 볼록하다. **상쇄간섭**이 일어난다. 이게 **반결합성 MO (σ*)**이라고 한다. 이때 마디(node)가 하나 생긴다.

전자의 파동함수(ψ)를 제곱하면 e^- 발견 확률(orbital)이 나오는데, 보강 간섭에 많이 발견된다. 그래서 e^- 를 보강간섭부터 채우는 것이다.

VBT에서는 e^- 를 입자로 보고 점으로 그렸다. MOT에서는 파동을 생각해서 보강간섭, 상쇄간섭, 마디 등이 표현 되는 것이다.

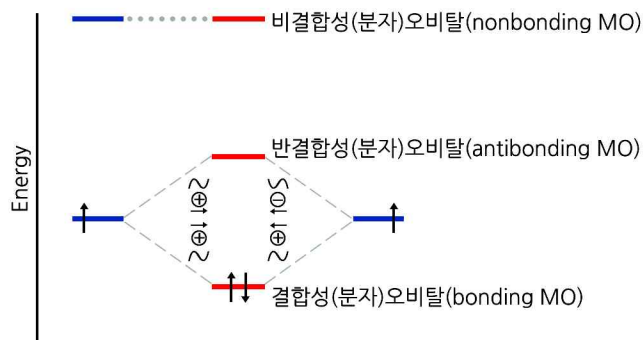


그림 a

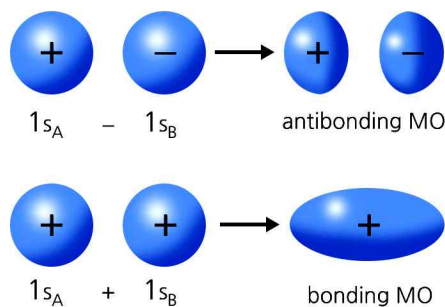
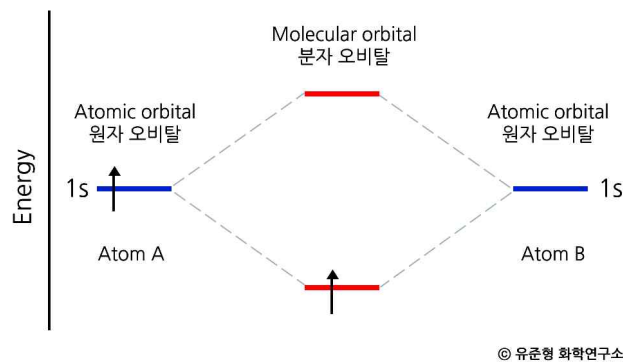


그림 b

© 유준형 화학연구소

3. LCAO(linear combination of atomic orbital, 원자오비탈 선형조합)란 무엇인가?



- ① AO의 개수와 MO의 개수는 동일하다.
- ② 결합성MO(σ)는 AO보다 안정하다.
- ③ 반결합성MO(σ^*)는 AO보다 불안정하다.

예1) $S + S \rightarrow 2MO$ (보강1, 상쇄1)

s오비탈 1개와 s오비탈 1개가 만나면 2개 오비탈(2MO)이 생긴다. 내가 지금 원자와 원자 가 만나서 분자 오비탈을 만드는 것이다. 그러면 보강간섭 1개, 상쇄간섭 1개가 생긴다. 이게 LCAO다. → “s오비탈끼리 서로 LCAO하면 2개 MO가 생긴다.”

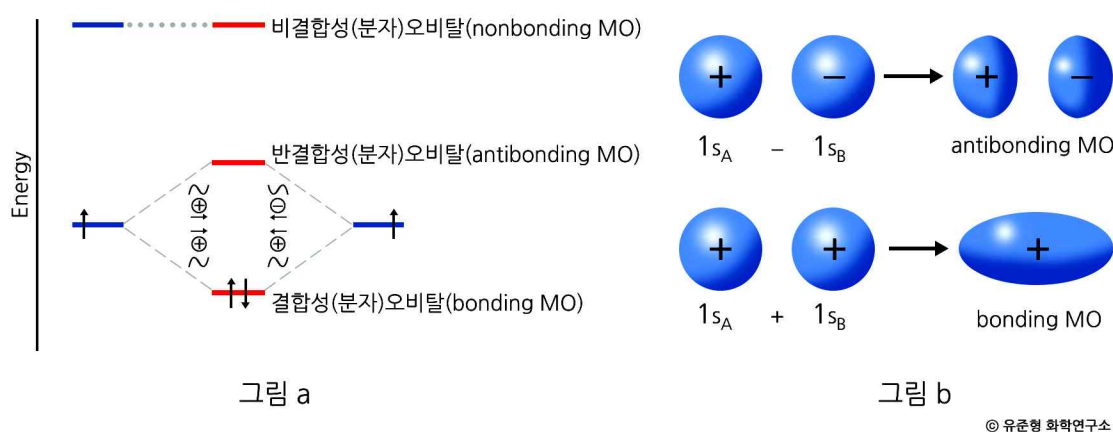
예2) $P + P \rightarrow 6MO$ (보강3, 상쇄3)

P오비탈 3개($m_l = \pm 1, 0$)와 P오비탈 3개가 만나면 6개 오비탈(6MO)이 생긴다.

- 이를 그림으로 그려 볼 것이다.

4. 결합성(bonding)MO(σ), 반결합성(antibonding)MO(σ^*), 비결합성(nonbonding)MO란 무엇인가?

파동 함수가 만나게 되면 위로 볼록, 위로 볼록이 만나(보강 간섭 생겨) 에너지가 쭉 내려와 MO가 생긴다. 반면 위로 볼록, 아래로 볼록이 만나면 위쪽에 그것에 대응되는 상쇄간섭이 생긴다. 즉, 간섭이 생겨 아래는 보강 간섭, 위에는 상쇄간섭이 생기는 것이다. “보강간섭”을 “결합성MO(σ)”, “상쇄 간섭”을 “반결합성MO(σ^*)”라고 한다. 근데 어떤 경우에는 원자오비탈(AO)간에 에너지간격이 너무 멀어서 “간섭이 일어나지 않고” 그대로 빠질 수 있다. 이를 “비결합성(nonbonding) MO”라고 한다.



5. 결합차수(bond order)란?

예를 들어, 질소 분자 $N \equiv N$ 에서 결합 차수가 3인데, 아세틸렌에서는 $H-C \equiv C-H$ 두 탄소 원자 사이의 결합 차수가 3이고, $C-H$ 결합 차수는 1이다. 결합 차수는 결합의 안정성을 나타낸다. 전자수가 같으면 같은 결합 차수를 갖는다.

Bond order is a measurement of the number of electrons involved in **bonds** between two atoms in a molecule.

분자궤도함수에서 결합차수를 다음과 같이 정의한다.

6. 자기적 특성이란?

상자기성(paramagnetic) : 홀전자 ⇒ 자석

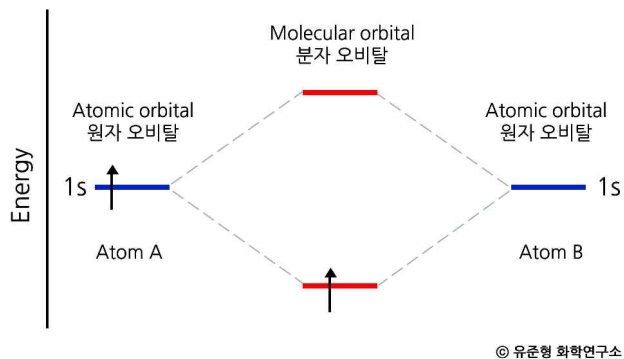
반자기성(diamagnetic) : 홀전자 ⇒ 자석

1. 분자 궤도 함수에 전자를 채울 때 어떤 방법으로 채우는가?

① Aufbau's Principle(아우프 바우 원리)란?

② Pauli-exclusion principle이란?

③ Hund's Rule이란?

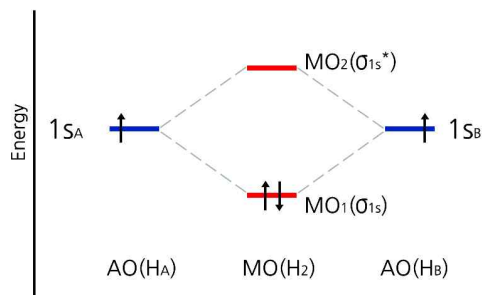


2. 분자 궤도 함수에서 σ , σ^* , π , π^* 에 대해서 도식하고 논리적으로 설명해 보시오.

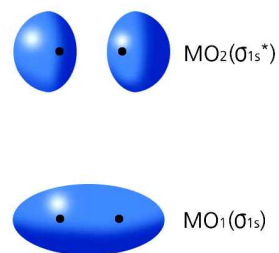
VBT에서는 σ , π bond를 배웠다. 이때는 $*$ 를 배우지 않았다. 간섭이라는 개념이 없었기 때문이다. MO에서 $*$ 는 상쇄간섭이라는 뜻이다. $*$ 없으면 보강간섭이라는 뜻이다. σ , σ^* , π , π^* 에 대해 종류별로 공부해 보자.

① σ , σ^*

i	$1s - 1s$	
	$1s + 1s$	



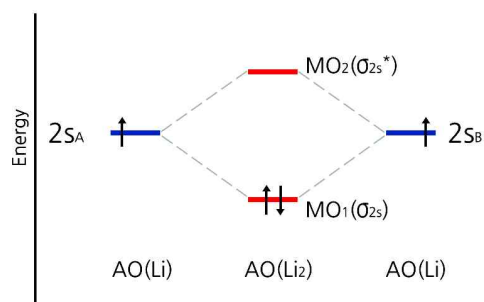
a. Energy diagram(에너지 다이어그램)



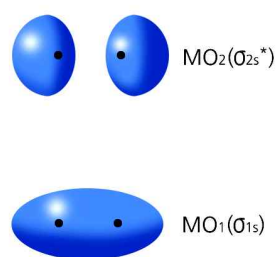
b. Electron probability distribution(MO shapes, 분자오비탈 모양)

© 유준형 화학연구소

ii	$2s - 2s$	
	$2s + 2s$	



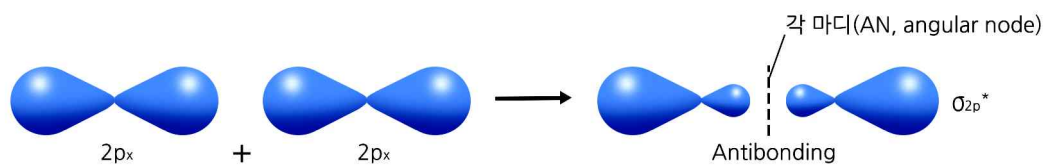
a. Energy diagram(에너지 다이어그램)



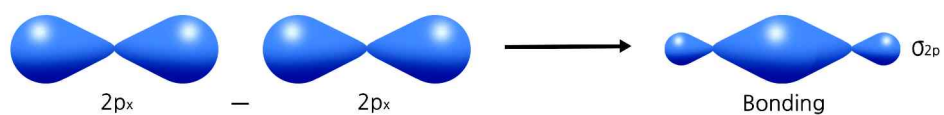
b. Electron probability distribution(MO shapes, 분자오비탈 모양)

© 유준형 화학연구소

iii	$2p + 2p$	
	$2p - 2p$	



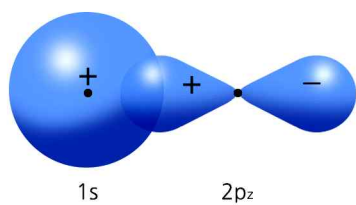
a. Antibonding MO(반결합성 분자오비탈, σ_{2p}^*)



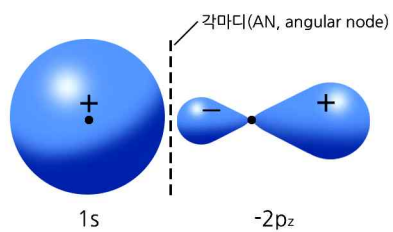
b. Bonding MO(결합성 분자오비탈, σ_{2p})

© 유준형 화학연구소

iv	$1s - 2p$	
	$1s + 2p$	



a. Bonding MO(결합성 분자오비탈. σ)

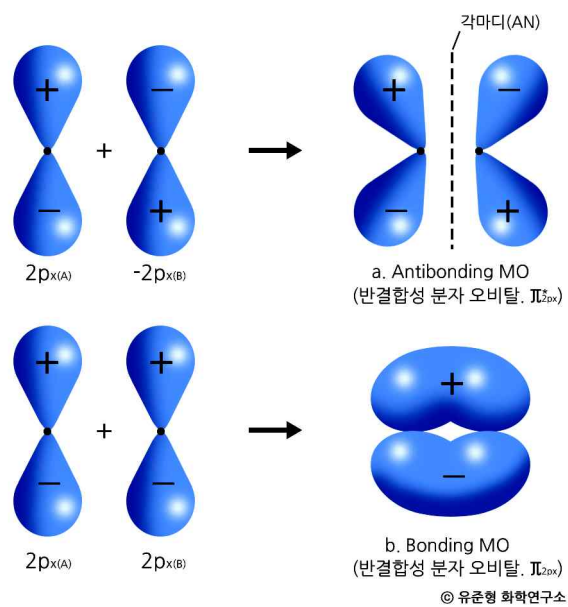


b. Antibonding MO(반결합성 분자오비탈. σ^*)

© 유준형 화학연구소

② π, π^*

$2p - 2p$	
$2p + 2p$	



예제1) 다음 빈 칸을 채우면서 정리하라.

1s + 1s		합	이를 “LCAO”라고 한다
2s + 2s		합	
2p + 2p		합	

심화 개념 11

동종핵 이원자 분자 : 1주기 전자의 MO

© H_2 , H_2^+ , He_2 , He_2^+ 의 분자 궤도 함수를 그리고, 전자배치 해보고,
결합차수 구하고, magnetism을 논하라. 또한 결합에너지와 결합길이를 예측해 보라.

	분자 궤도 함수 diagram	
H_2		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
H_2^+		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
He_2		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
He_2^+		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질

참고 1주기 이원자 분자의 전자 배치와 결합차수

종류	전자 배치	결합차수	결합에너지 (kJ mol ⁻¹)	결합 길이(Å)
H ₂	(σ _{1s}) ²	1	431	0.74
H ₂ ⁺	(σ _{1s}) ¹	0.5	255	1.06
He ₂	(σ _{1s}) ² (σ _{1s} [*]) ²	0	- 0	large
He ₂ ⁺	(σ _{1s}) ² (σ _{1s} [*]) ¹	0.5	251	1.08

심화 개념 12

동종핵 이원자 분자 : 2주기 전자의 MO

1. Li_2 , Be_2 분자 궤도 함수를 그리고 전자배치 해보고, 결합차수 구하고, magnetism을 논하라.

	분자 궤도 함수 diagram	
Li_2		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
Be_2		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질

좀 더 확장하여 Li_2 , Be_2 를 보자. Li의 전자 배치는 $1s^2 2s^2$ 이다. 결합은 바깥 껍질(2번째)이 하기 때문에 2s만 그리면 된다.

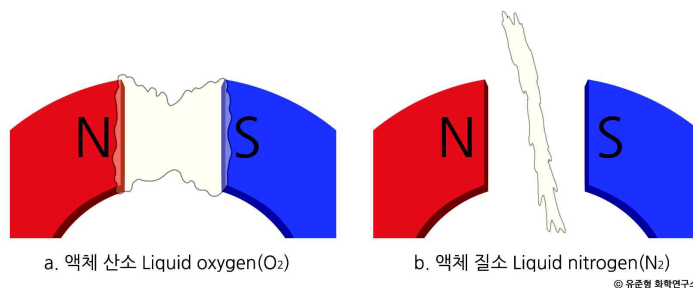
σ_{2s} 의 MO의 전자는 안쪽 껍질에 있을까? 바깥쪽에 있을까? 전자는 'delocalized'되어 있기 때문에 둘 다 가능하다. 밖에 더 큰 확률로 있기는 하지만, 침투 효과로 안쪽껍질에도 있는 것이다.

σ_{2s}^* 도 마찬가지다. 오른쪽에 있는 전자가 침투 효과로 왼쪽에도 갈 수 있다. BUT 파동의 진폭이 0인 마디가 있을 뿐이다.

내가 지금 MO의 diagram그리는 법, e^- 채우는 법(아우파우, 파울리), 모양, 에너지 level, naming(σ_{1s} , σ_{1s}^*) 원자, 분자 이온화 에너지(IE)모두 다 할 수 있어야 한다. 출제자가 원하는 것을 다 한 것이다.

2. B₂, C₂, N₂ 분자 궤도 함수를 그리고 전자배치 해보고, 결합차수 구하고, magnetism을 논하라.

	분자 궤도 함수 diagram	
B ₂		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
C ₂		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
N ₂		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질



3. F_2 , O_2 분자 궤도 함수를 그리고 전자배치 해보고, 결합차수 구하고, magnetism을 논하라.

	분자 궤도 함수 diagram	
O_2		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
F_2		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질

- 전기음성도가 클수록 2s, 2p의 에너지는 더 벌어진다. 에너지의 골이 더 깊어진다. 핵이 e⁻을 더 끌어당기는 느낌이다.
- O, F는 σ_{2s} 와 σ_{2p} MO의 반발력이 덜 생겨 σ_{2p} 가 올라가지 않는다.

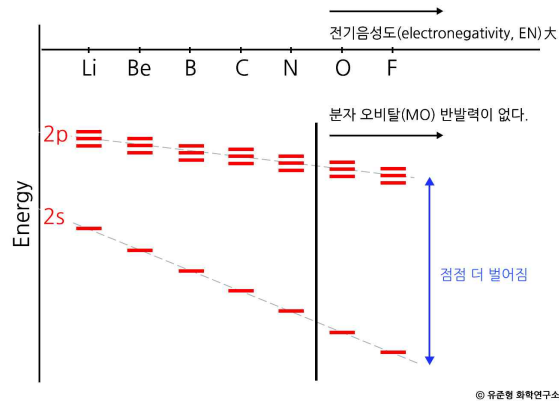


Table. The MO energy level, magnetism, bond order, bond length for the diatomic molecules

	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
자기적 성질 (magnetism)	상자기성 (paramagnetic)	반자기성 (diamagnetic)	반자기성 (diamagnetic)	상자기성 (paramagnetic)	반자기성 (diamagnetic)
결합 차수 (bond order)	1	2	3	2	1
결합 에너지 (kJ/mol)	288	612	940	500	150
결합 길이 (pm)	160	130	110	120	140

[화학올림피아드(KMChC) 기출]

예제1) 분자 오비탈 이론의 관점에서 이원자 분자에 대한 아래 설명 중 옳지 않은 것은?

- ① C_2 의 결합차수는 2이고 반자기성이다.
- ② O_2 의 결합차수는 2이고 상자기성이다.
- ③ F_2 의 결합차수는 1이고 상자기성이다.
- ④ B_2 의 결합차수는 1이고 상자기성이다.

[화학올림피아드(KMChC) 기출]

예제2) 분자 오비탈 이론의 관점에서, 다음 이원자 분자 중 가장 안정한 것은?

- ① He_2
- ② Li_2
- ③ Be_2
- ④ Ne_2

[화학올림피아드(KMChC) 기출]

예제3) 분자 오비탈 이론의 관점에서 N_2^+ , N_2 , N_2^- , N_2^{2-} 중 결합차수가 가장 작은 것은?

- ① N_2^+
- ② N_2
- ③ N_2^-
- ④ N_2^{2-}

1. CO, NO, CN 분자 궤도 함수를 그리고 전자배치 해보고, 결합차수 구하고, magnetism을 논하라.

	분자 궤도 함수 diagram	
CO		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
NO		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
CN		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질

2. HF, BeH₂, CO₂ 분자 궤도 함수를 그리고 전자배치 해보고, 결합차수 구하고, magnetism을 논하라.

	분자 궤도 함수 diagram	
HF		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
BeH ₂		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질
CO ₂		바닥상태의 전자배치
		결합차수
		자기적 성질

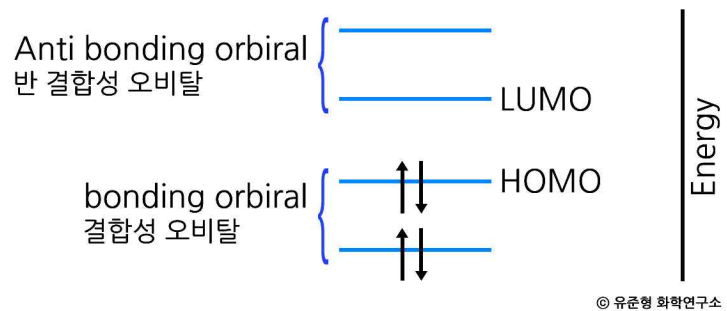
3. HOMO, LUMO란 무엇인가?

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital(가장 높은 점유된 분자궤도함수)

채워진 MO에서 가장 위쪽 전자들

LUMO : Lowest Occupied Molecular Orbital(가장 낮은 비점유된 분자궤도함수)

채워지지 않는 MO에서 가장 아래쪽 전자들



© 유준형 화학연구소

중요 이유 : 만약 친핵체(:N)가 CO₂를 attack하면 LUMO이다. 이 LUMO는 C의 2p성분을 가진다. 따라서 C를 attack한다.

만약 CO₂가 친핵체라면 HOMO가 attack한다. 이 HOMO는 O의 2p성분을 가진다. 따라서 O가 attack한다. 결국 HOMO, LUMO는 반응의 침범 역할을 한다.

∴ called '반응의 reaction center, cross section(교차로)'

“Ch.2 화학 결합과 분자 구조” 요약 MAPPING

주로 공유 결합에 대해 많은 얘기를 했다.

BONDING(결합)		
	이온 결합	공유 결합
hardware (겉모습을 보는 관점)	결정 격자(4장) ex) NaCl, CsCl, ZnS, CaF ₂	VBT(원자가결합이론) 겉모습 구조 예측 (FC,옥텟규칙,루이스구조,혼성 오비탈,VSEPR) → “분자의 모양(구조)”예측
software (속모습을 보는 관점)	born-harber cycle (이온 결합 형성 시 E출입 관계 그래프)	MOT(분자궤도함수이론) ① 보강/상쇄간섭, LCAO, BO, 자기적성질 ② $\sigma, \sigma^*, \pi, \pi^*$ - 1주기 동종핵 이원자 분자 : H ₂ , H ₂ ⁺ , He ₂ , He ₂ ⁺ - 2주기 동종핵 이원자 분자 : Li ₂ , Be ₂ / B ₂ , C ₂ , N ₂ / O ₂ , F ₂ - 이종핵 이원자 분자 : CO, NO, CN, / HF, BeH ₂ , CO ₂ - HOMO, LUMO - 유기분자 : 1,3- butadiene, benzene ①, ②를 통해 이들을 구현할 수 있어야 한다.