

제10장

분자의 모양

10.1 분자와 이온의 루이스 구조 그리기

10.2 원자가 껍질 전자쌍 반발(VSEPR)이론과 분자모양

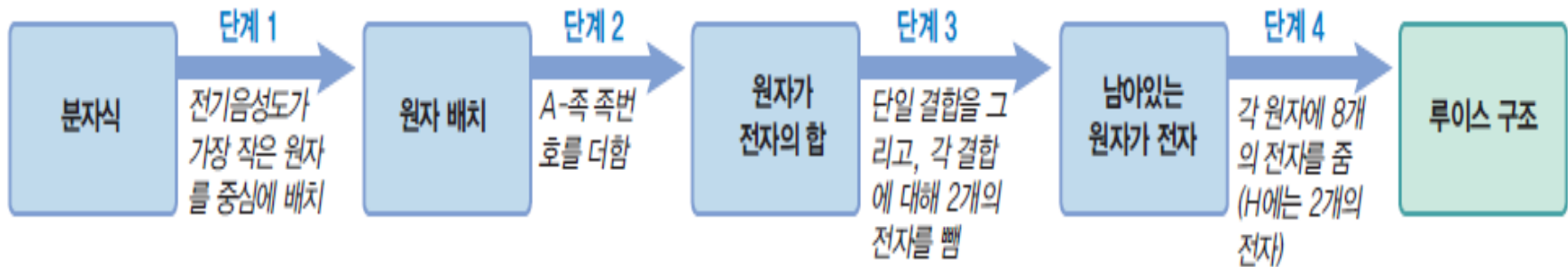
10.3 분자의 모양과 분자의 극성



10.1 분자와 이온의 루이스 구조 그리기

➤ 분자식을 루이스 구조로 변환하는 단계

1. 족 숫자가 작은 (전기음성도가 작은) 원자를 중심으로 각 원자의 상대적 위치를 결정
2. 총 원자가 전자수 파악(분자의 경우 모든 원자들의 원자가 전자 합)
3. 중심원자와 주위 원자들을 단일결합으로 연결하고 각 결합에 전자 2개 배치
4. 원자들이 8개씩 전자를 가지도록 배치 (전기음성도 큰 원자에 우선적으로 옥텟을 만족하게 배치하고 남으면 중심원자에 배분)



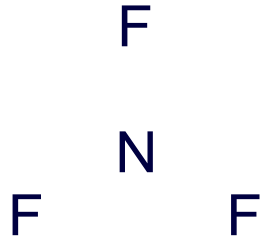
- 수소원자는 한 개의 결합(할로겐은 주위 원자일 때 한 개의 결합)
- 탄소원자는 네 개의 결합
- 질소원자는 세 개의 결합
- 산소원자는 두 개의 결합

예: NF_3

분자식

N이 F보다 낮은 EN값을 갖으므로, N이 중앙에 위치.

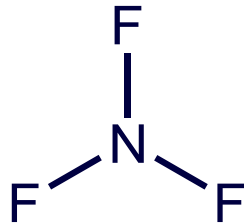
원자배치



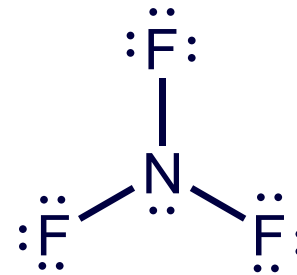
원자가
 e^- 의 합

$$\begin{array}{r} 1 \times \text{N} = 1 \times 5 = 5e^- \\ 3 \times \text{F} = 3 \times 7 = 21e^- \\ \hline \text{전체} = 28e^- \end{array}$$

남아있는
원자가 e^-



루이스구조



예제 10.1

한 개의 중심 원자를 가진 분자의 루이스 구조 그리기

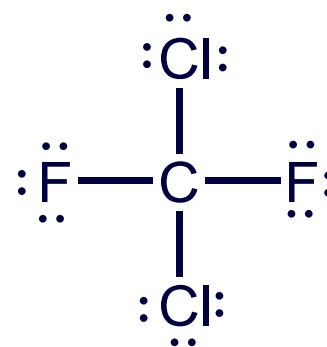
문제: 성층권의 오존층 파괴 물질의 하나인 CCl_2F_2 의 루이스 구조를 그려라.

풀이:

단계 1: 탄소의 EN이 최소이며 따라서 중심 원자다.
다른 원자들을 주위에 배치한다.

단계 2: $[1 \times \text{C}(4e^-)] + [2 \times \text{F}(7e^-)] + [2 \times \text{Cl}(7e^-)] =$
32 개 원자가전자 e^-

단계 3-4: 결합을 만들고 나머지 원자가 전자를
원자 주위에 $8e^-$ 가 되도록 배치한다.



▶ 다중 결합을 가지는 분자의 루이스 구조

: 1-4 단계 이후에도 중심원자가 옥텟을 이루지 못하는(전자가 부족한) 경우라면 주위 원자의 비공유 전자쌍을 중심원자와의 공유 전자쌍으로 변환

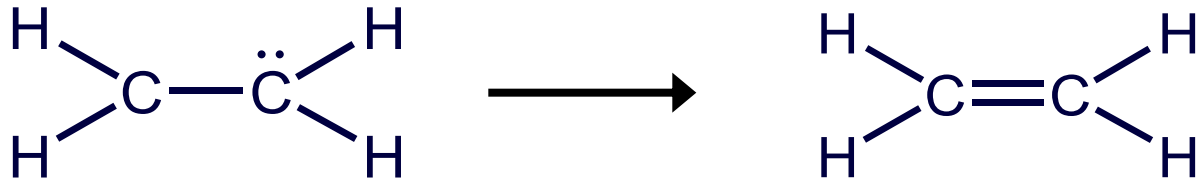
→ 다중 결합 생성

예제 10.3 다중 결합을 갖는 분자의 루이스 구조 그리기.

문제: 다음 분자에 대해 루이스 구조를 그려라:

- (a) 중합체 제조에서 가장 중요한 반응물인 에틸렌 (C_2H_4).
- (b) 공기 중 가장 많은 기체인 질소 (N_2).

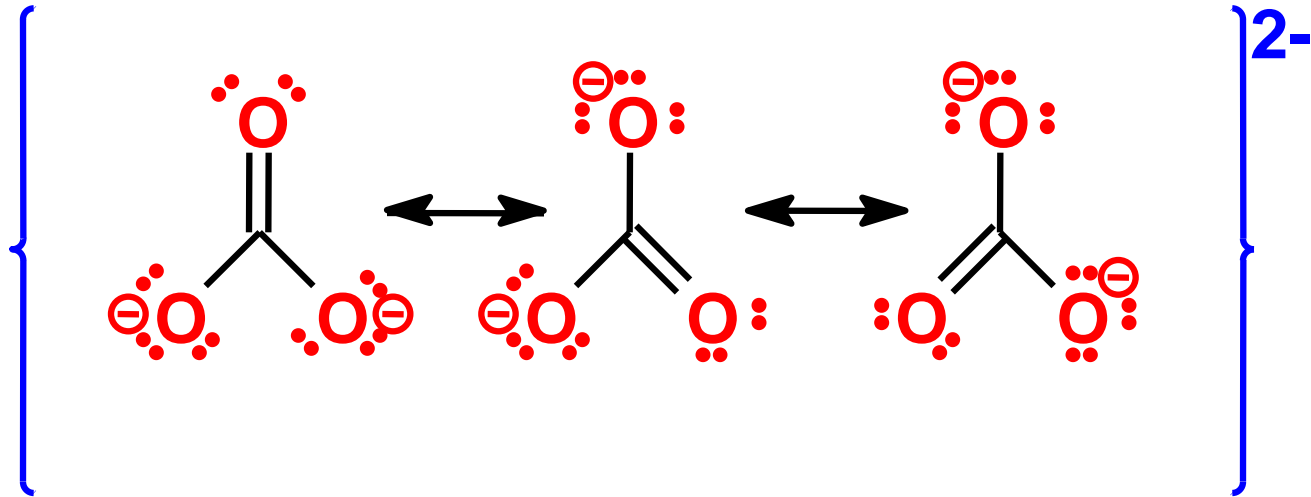
풀이: (a) C_2H_4 는 $2(4) + 4(1) = 12$ 개의 원자가전자 e^- . H 는 원자당 하나의 결합을 만들 수 있다.



(b) N_2 는 $2(5) = 10$ 원자가전자 e^- .



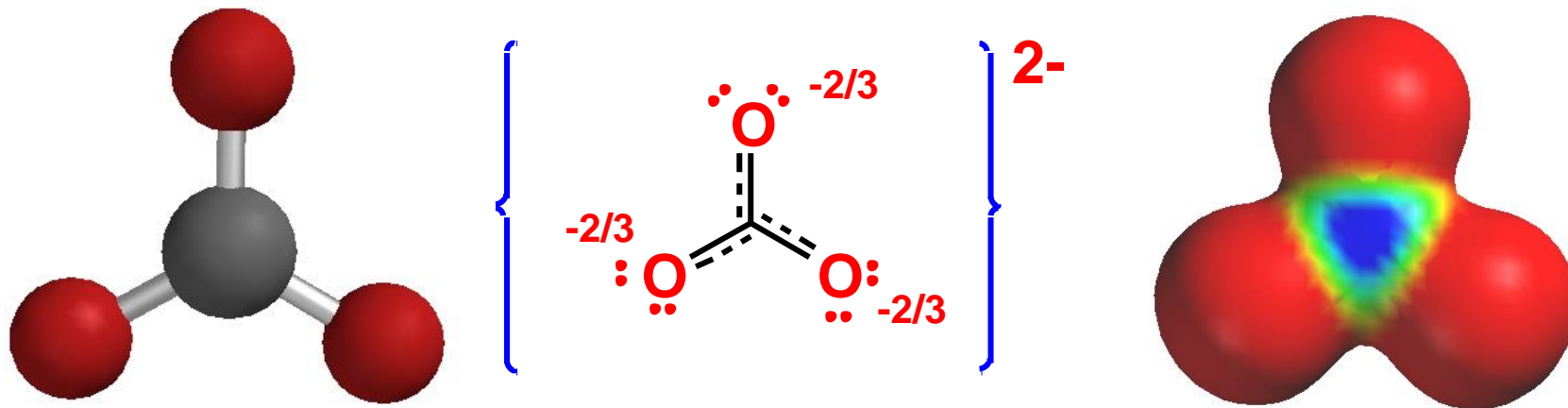
Delocalized Electrons (비편재 전자)



2개의 음전하가 세개의 산소에 동일하게 분포하므로
탄소-산소 결합길이는 모두 같고 분포된 전하도 동일하다.

↔ 로 연결된 구조는 실제구조와 근접한
편재화된 전자를 가진
공명구조(resonance contributor)이다.

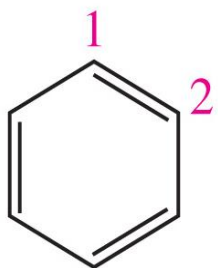
Delocalized Electrons (비편재 전자)



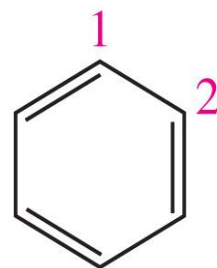
Overall, the structure can be represented as above; however, this is **not a Lewis representation**.

공명구조(resonance contributor)

: 실제 구조와 근접한 편재화된 전자를 가진 구조



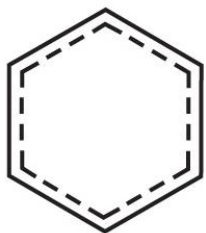
resonance contributor



resonance contributor

공명혼성구조(resonance hybrid)

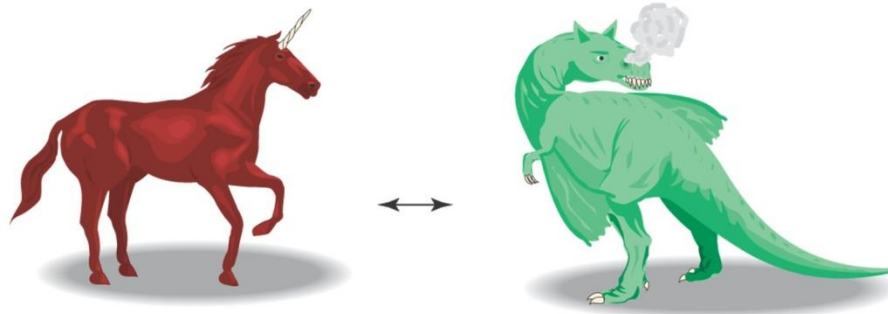
: 비편재화된 전자를 가진 실제 구조



resonance hybrid

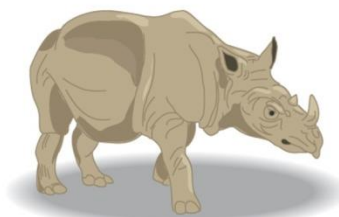
공명구조(resonance contributor) → 가상의 구조

: 실제 구조와 근접한 편재화된 전자를 가진 구조



유니콘
공명구조

용
공명구조



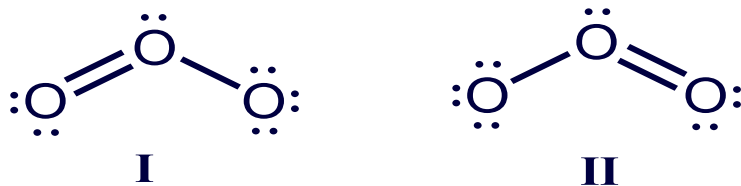
코뿔소
공명 혼성구조

공명혼성구조(resonance hybrid)

: 비편재화된 전자를 가진 실제 구조

➤ 공명 : 결합 전자쌍의 비편재화

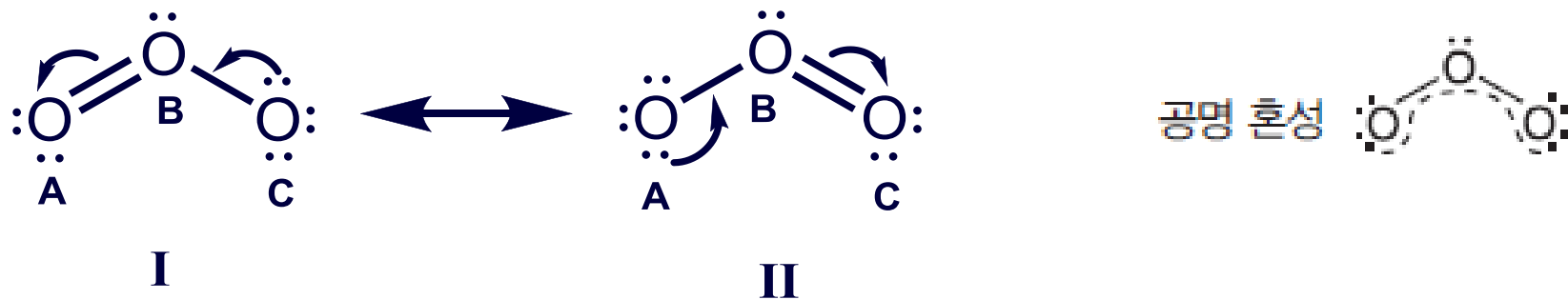
O₃ 는 두 가지 방법으로 그릴 수 있다 :



어느 것도 O₃ 구조를 정확하게 묘사할 순 없지만 두 개의 루이스 구조(공명구조)로 나타냄

➤ **공명구조** : 원자의 위치는 같으나 결합 전자쌍과 비공유 전자쌍의 위치가 다른 구조

➤ **공명혼성구조** : 실제 분자의 구조로 두 가지 공명구조의 평균 구조



➤ 공명 혼성구조의 전자들은 *비편재화* 되어 있다: 전자 밀도는 몇몇 인접한 원자들에 퍼져있다.

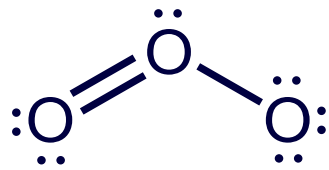


노새 는 말과 당나귀의 유전자 혼합(혼성체)이다. 이것은 말도 아니고 당나귀도 아니다. 마찬가지로, 공명 혼성체도 공명체의 특성을 모두 가지는 *하나*의 구조이다.

분수의 결합 차수

공명 혼성처럼 부분 결합은 종종 결합 차수를 분수로 만든다.

$$\text{O}_3, \text{ 결합 차수} = \frac{3 \text{ 개의 공유전자쌍}}{2 \text{ 개의 결합된 원자}} = 1\frac{1}{2}$$

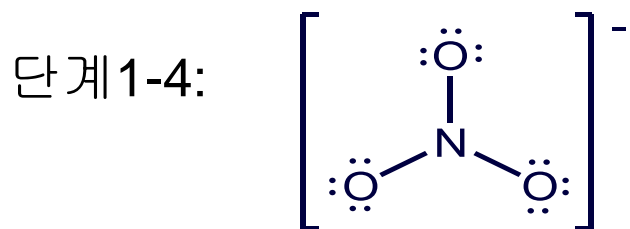


문제 10.4 공명 구조 그리기

문제: 질산 이온(NO_3^-)의 공명구조와 결합차수를 구하여라.

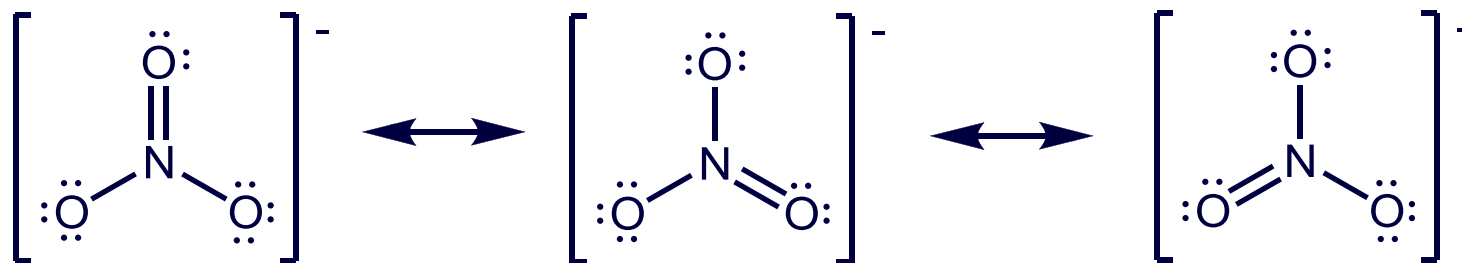
풀이:

질산에는 $[1 \times \text{N}(5e^-)] + [3 \times \text{O}(6e^-)] + 1e^- = 24$ 개의 원자가 e^-



단계 5. N은 팔전자계를 가지지 않는다; e^- 한 쌍이 이동하여

이중 결합을 만든다.



$$\text{결합 차수} = \frac{4 \text{ 개의 공유 전자쌍}}{3 \text{ 개의 결합된 원자}} = 1\frac{1}{3}$$

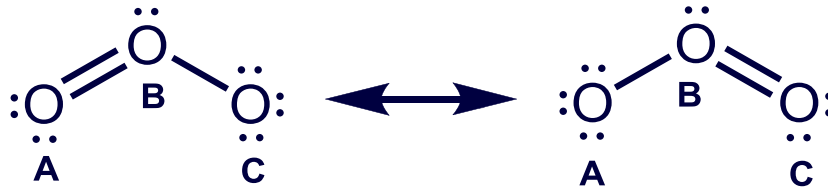
형식전하

➤ **형식 전하**는 모든 결합 전자들이 공평하게 나뉜다고 가정할 때 발생하는 전하를 말한다.

➤ **원자의 형식 전하 =**

원자가 e^- 의 수 - (비공유 원자가 e^- 의 수 + $\frac{1}{2}$ 공유 원자가 e^- 의 수)

➤ 형식 전하의 합은 모든 공명 구조의 실제 전하가 되어야 한다.



$$O_A [6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

$$O_B [6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

$$O_C [6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$

$$O_A [6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$

$$O_B [6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

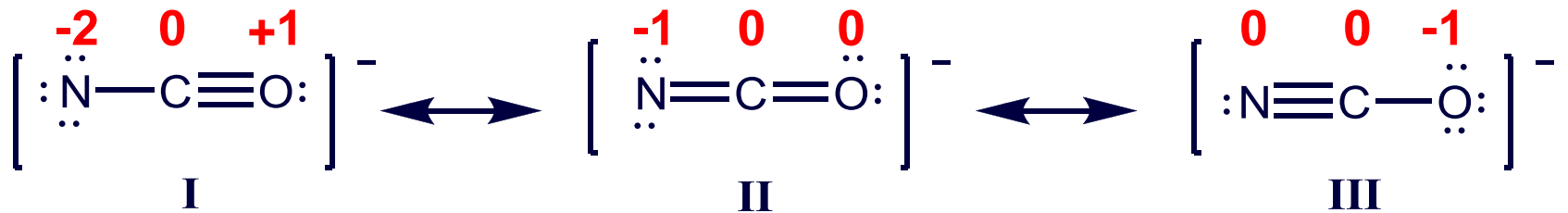
$$O_C [6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

양쪽 공명 구조의 형식 전하의 합은 영이므로 O_3 는 중성 분자이다.

최선의 공명 구조 선택

- 형식 전하가 작을 때가(음이나 양에 관계없이) 큰 전하에 대해 우호적이다.
- 유사한 전하(+ + 또는 - -)가 주변에 있을 때를 피하라.
- 더 음성적인 형식 전하가 더 전기음성적인 원자(더 큰 EN 값을 가지는 원자)에 있도록 한다.

예: NCO^- 는 3 개의 가능한 공명 구조를 가진다:



더 적은 형식 전하를 가지는 공명 구조가 더 우세하다.

그러므로, 공명 구조 I 은 중요한 기여체가 아니다.

음성 형식 전하는 더 큰 전기음성도를 가지는 원자에 위치하는 것이 유리하다. 그러므로 공명 구조 III이 공명 구조 II 보다 유리하다.

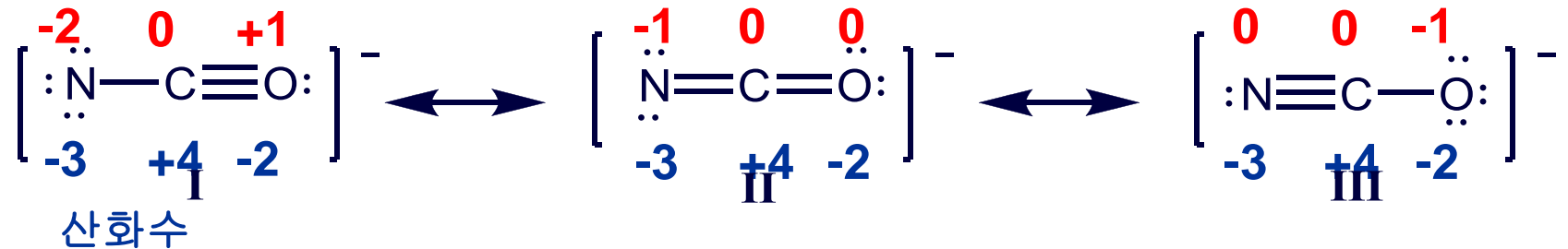
NCO^- 이온의 전체 구조는 여전히 세 구조의 평균이지만, 공명 구조 III이 가장 기여도가 크다.

형식 전하 대 산화수

형식 전하의 경우, 결합 전자들은 원자들에게 동등하게 공유된다.

한 원자의 형식 전하는 공명 구조에 따라 바뀔 수 있다.

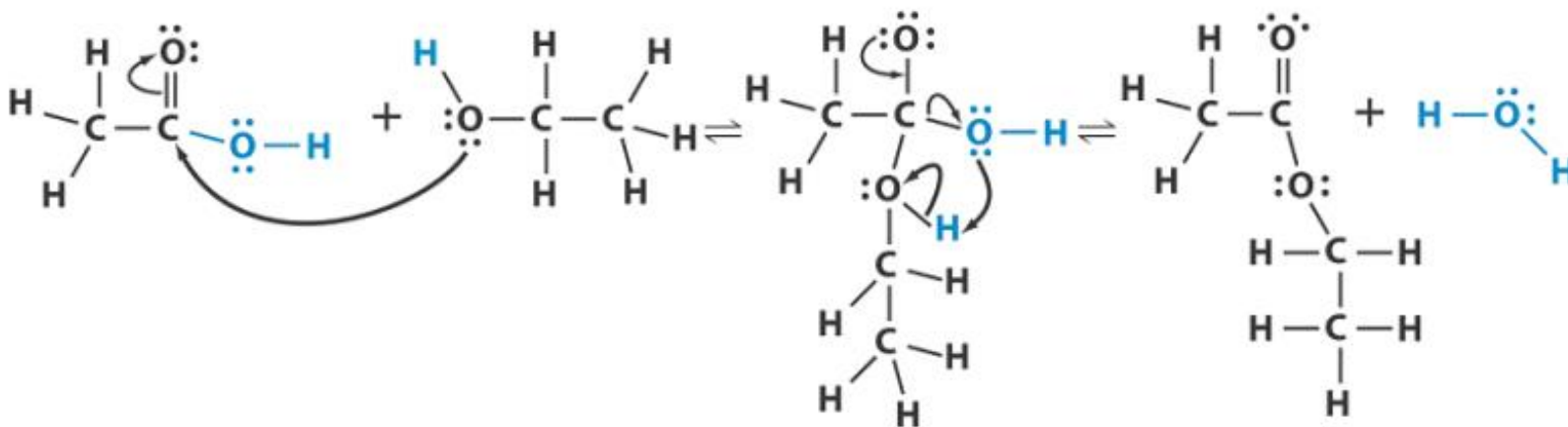
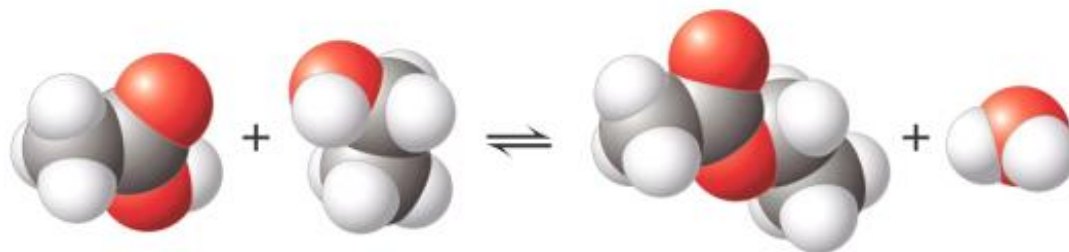
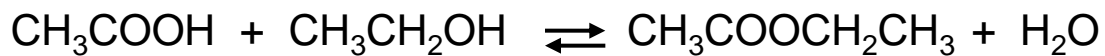
형식 전하



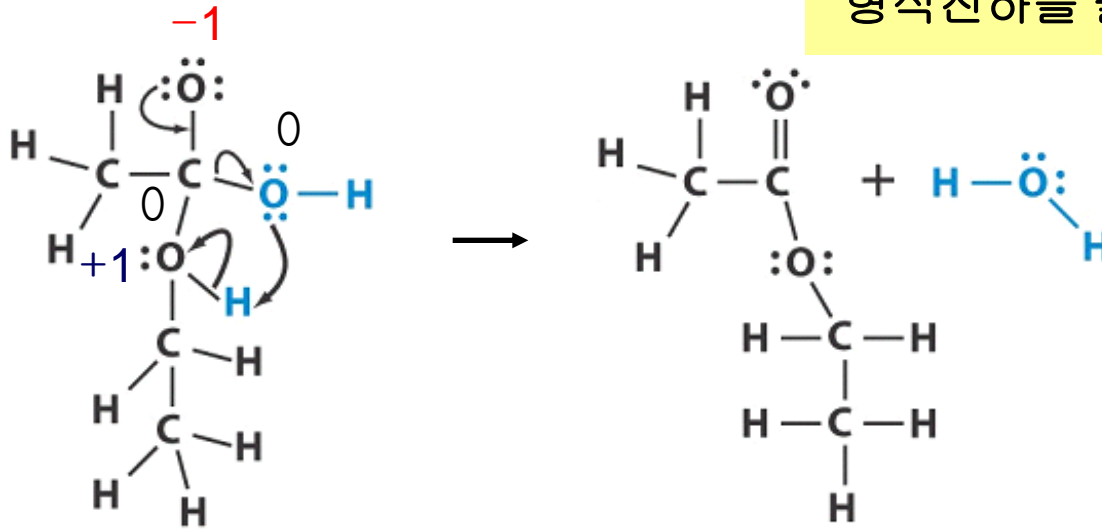
산화수의 경우, 결합 전자들은 더 전기음성도가 큰 원자 쪽으로 치우쳐 있다.

한 원자의 산화수는 모든 공명 구조에 대해 일정하다.

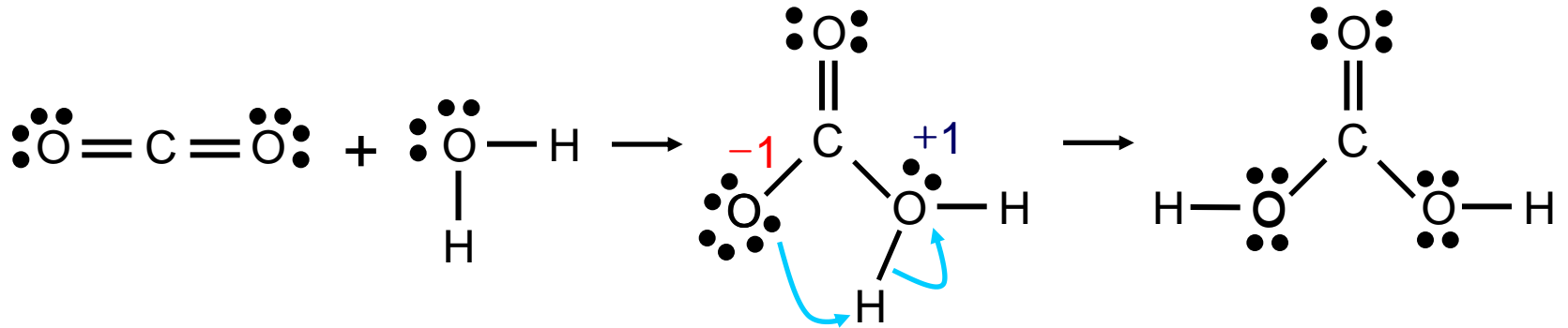
Alcohol – Carboxylic Acid Reaction



형식전하를 줄이도록 반응이 진행된다.

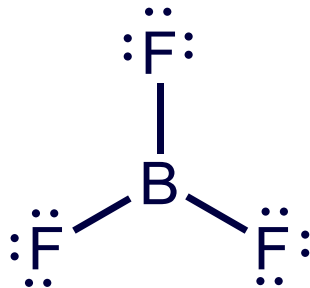


➤ 탄산의 생성 반응(물과 이산화탄소)



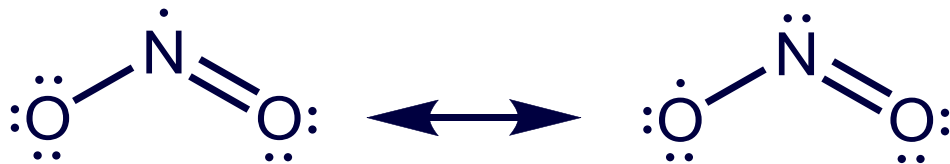
옥텟 규칙의 예외

전자 부족이 있는 원자가 포함된 분자



B와 Be는 일반적으로 전자 부족이 있다.

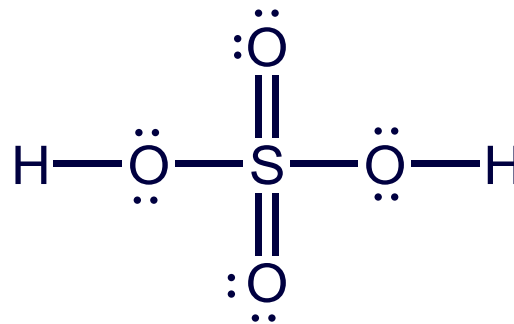
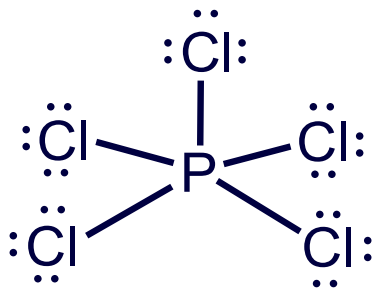
홀수 전자 종



홀수 전자를 가지는 분자를 *자유 라디칼*이라 한다.

옥테트 규칙의 예외

최외각 껍데기의 확장



최외각 껍데기의 확장은 **d 궤도 함수**를 가지는 **3 주기**
이상의 비금속 원소만 가능하다.

예제 10.5

옥텟 규칙에 벗어나는 분자에 대한 루이스 구조 그리기

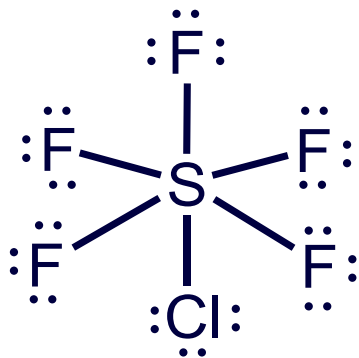
문제: 다음의 루이스 구조를 그려라.

(a) SClF_5 ; (b) H_3PO_4 (두개의 공명구조를 그리고 더 좋은 구조를 선택하라); (c) BFCl_2 .

계획: 분자의 루이스 구조를 그리고 옥텟 규칙에 예외 원소가 있는지 살핀다. 3 주기 원소는 확장된 원자가 껍데기를 가질 수 있고, B는 일반적으로 전자 결핍 원소이다.

풀이:

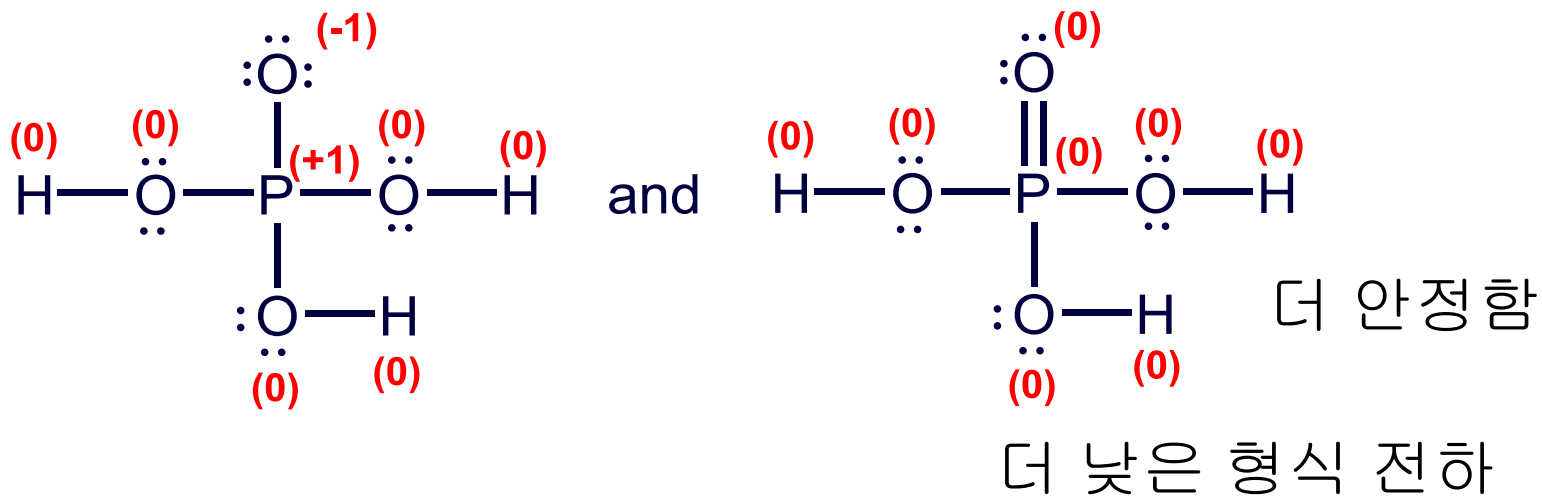
(a) S는 중앙에 위치하고 3 주기이기 때문에 확장된 원자가 껍데기를 가진다.



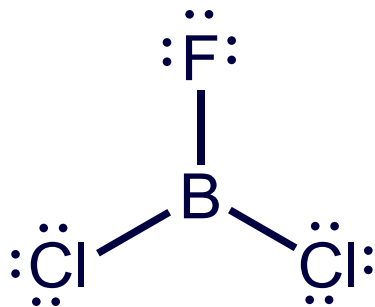
예제 10.5

옥테트 규칙에 벗어나는 분자에 대한 루이스 구조 그리기

(b) H_3PO_4 는 두 개의 공명 구조를 가지며 형식 전하로 더 좋은 형태를 택할 수 있다.



(c) BFCl_2 는 단 하나의 루이스 구조를 가진다.



10.2 원자가 껍질 전자쌍 반발(VSEPR) 이론과 분자 모형

- 중심 원자 주위에 있는 원자가 전자군은 다른 전자군으로부터 가장 멀리 떨어져서 반발을 최소화한다. (전자군 : 단일, 이중, 삼중결합, 비공유 전자쌍, 홀전자)
- 이러한 반발력은 중심원자에 붙어 있는 각각의 전자들의 공간적 배치를 가능한 멀리 떨어지게 한다.
- 이러한 결과로 분자나 이온에서 에너지를 최소화한 다섯 전자군을 얻게 된다.
- 동일한 전자군 배열도 비결합 전자군이 포함되는 경우라면 다른 분자 모양을 형성 할수 있다.
- 전자군이 공간적 배열을 정의하지만 분자 모양은 원자핵의 상대적 위치로 결정한다.

분자 모양은 다음 명칭으로 분류된다.



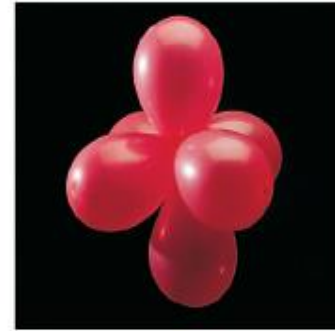
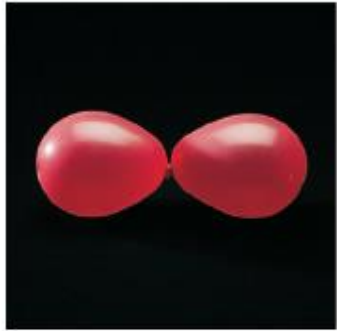
A = 중심 원자

X = 주변 원자

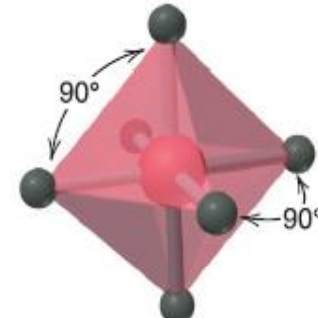
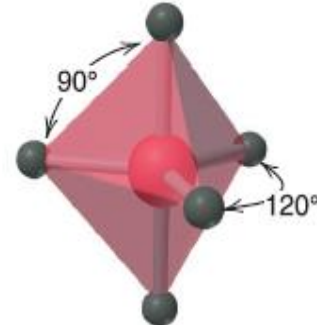
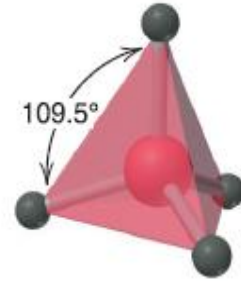
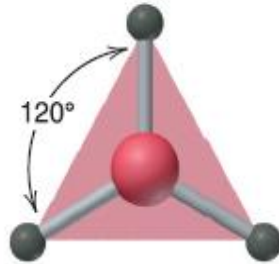
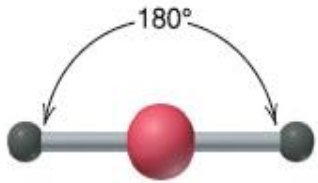
E = 비결합 원자가-전자군

m 과 *n* 은 상수

그림 10.2 전자-군 반발과 분자 모양.



A



B

선형

삼각 평면

사면체

삼각 쌍뿔

팔면체



결합각

결합각은 중심 원자 핵의 주변에 위치한 두 개의 원자의 핵에 의해 형성된 각이다.

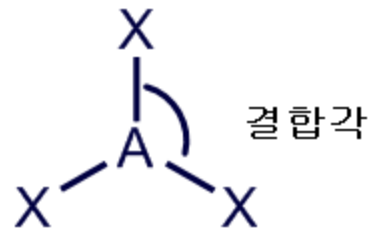
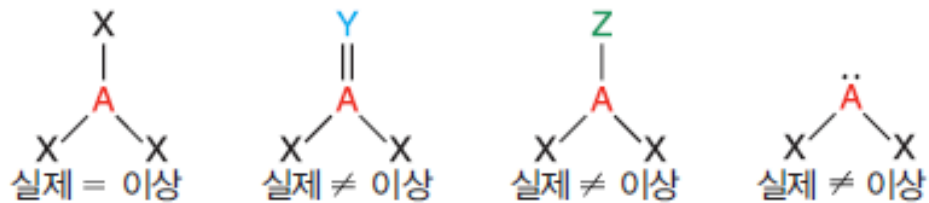
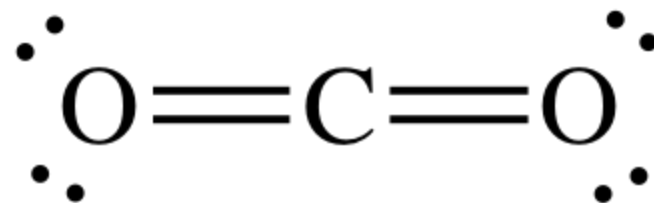
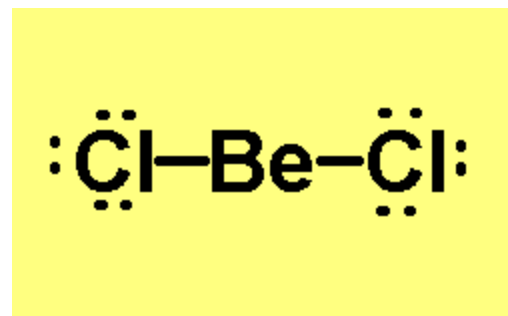
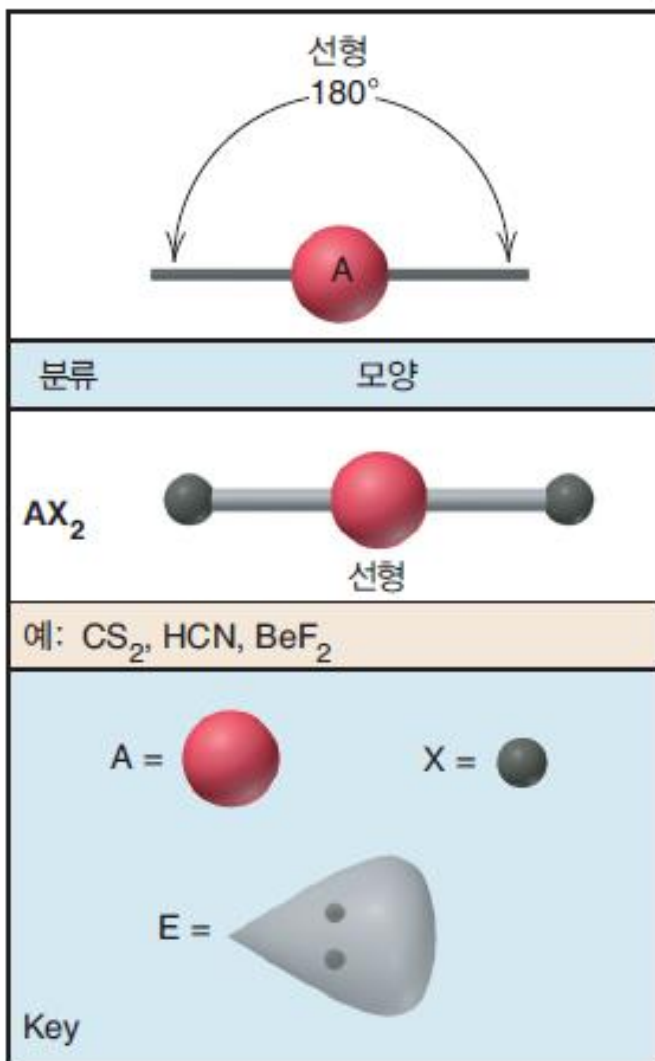


그림 10.2에 나타나는 각은 기본적인 기하학에 의해 결정된 이상적인 결합각이다. 많은 경우에 실제 결합각은 이상적인 값과 다르다.



➤ 두 전자군 을 갖는 분자의 모양(선형배열)



◀ 그림 10.3 선형 전자-군 배열의 단일 분자



➤ 세 전자 군을 갖는 분자의 모양(삼각 평면 배열)

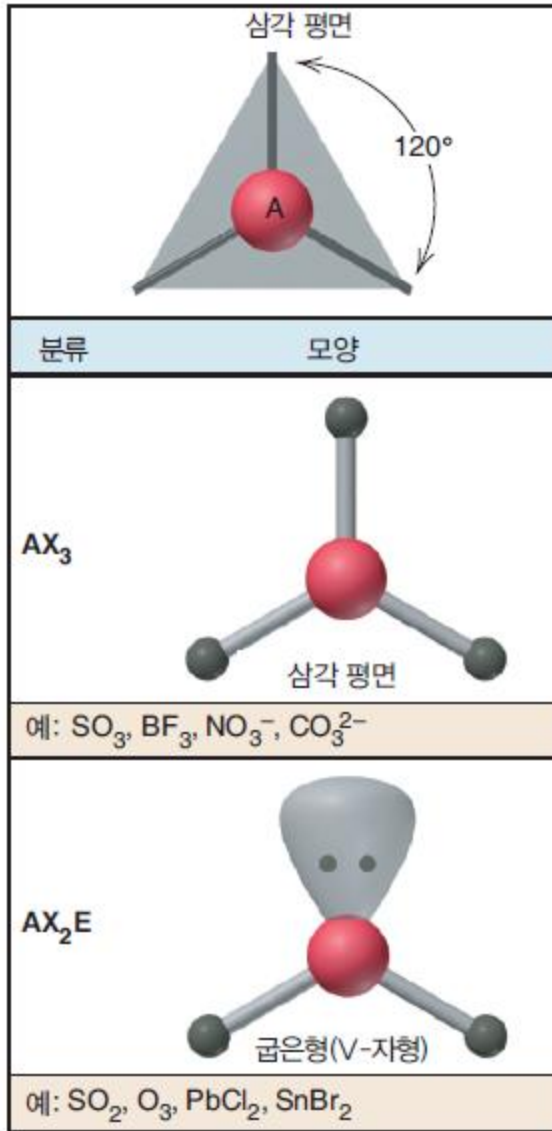
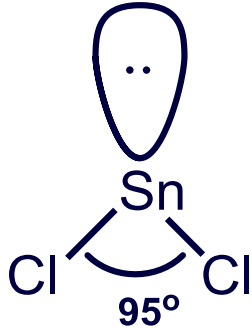


그림 10.4

삼각 평면 전자-군 배열의 두 가지 분자 모양.

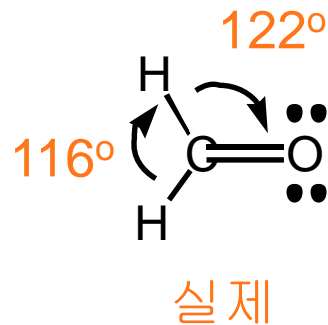
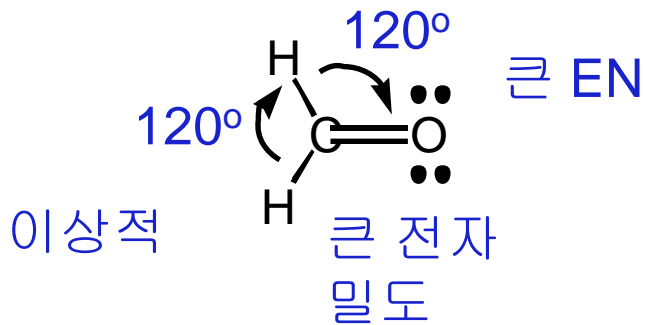
결합각에 미치는 영향

비결합 (고립) 쌍의 영향



결합 전자쌍끼리 반발력을 가지는 것보다 비결합 전자쌍이 결합 전자쌍을 더 강하게 밀어낸다. 이것은 결합 전자쌍 사이의 각을 줄인다.

이중결합



이중 결합은 단일 결합보다 전자 밀도가 높고, 단일 결합보다 주변의 결합을 더 강하게 밀어낸다.

➤ 네 전자 군을 갖는 분자의 모양(사면체 배열)

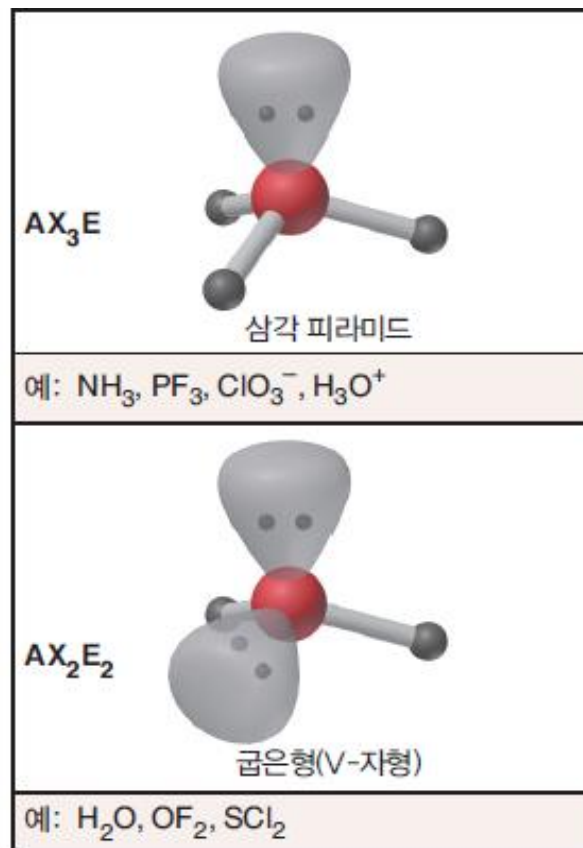
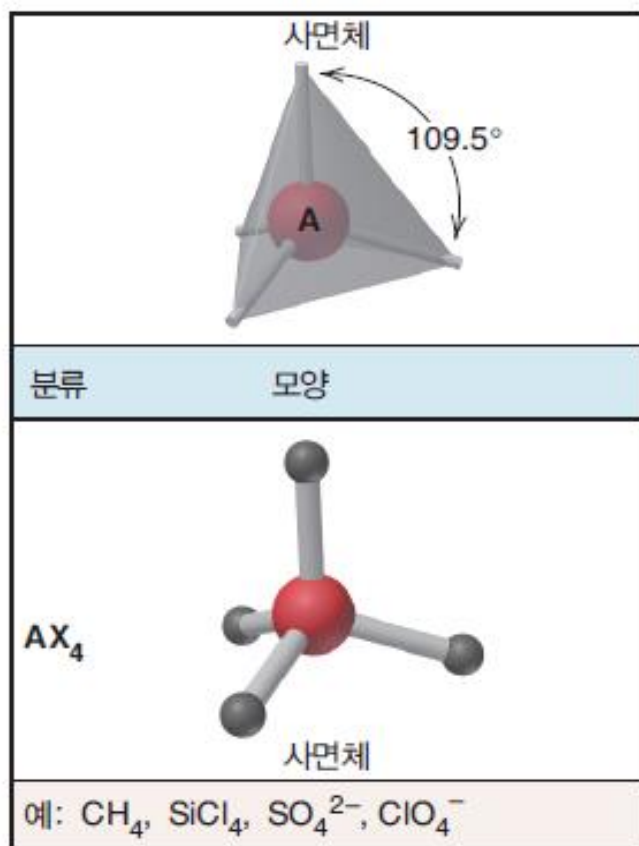
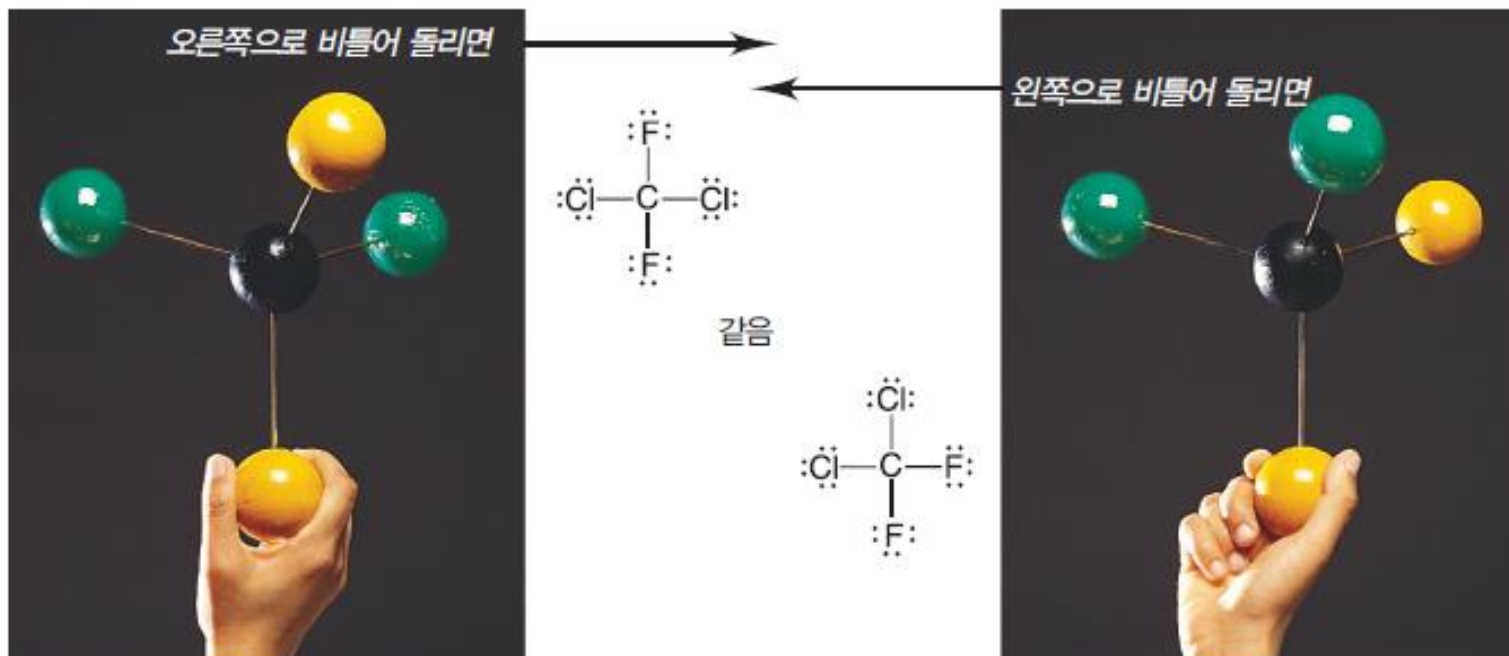


그림 10.5

사면체 전자군 배열의 세 가지 분자 모양.

그림 10.6 루이스 구조는 분자의 모양을 나타내지 않는다.



다섯 전자 군을 갖는 분자의 모양(삼각 쌍뿔 배열)

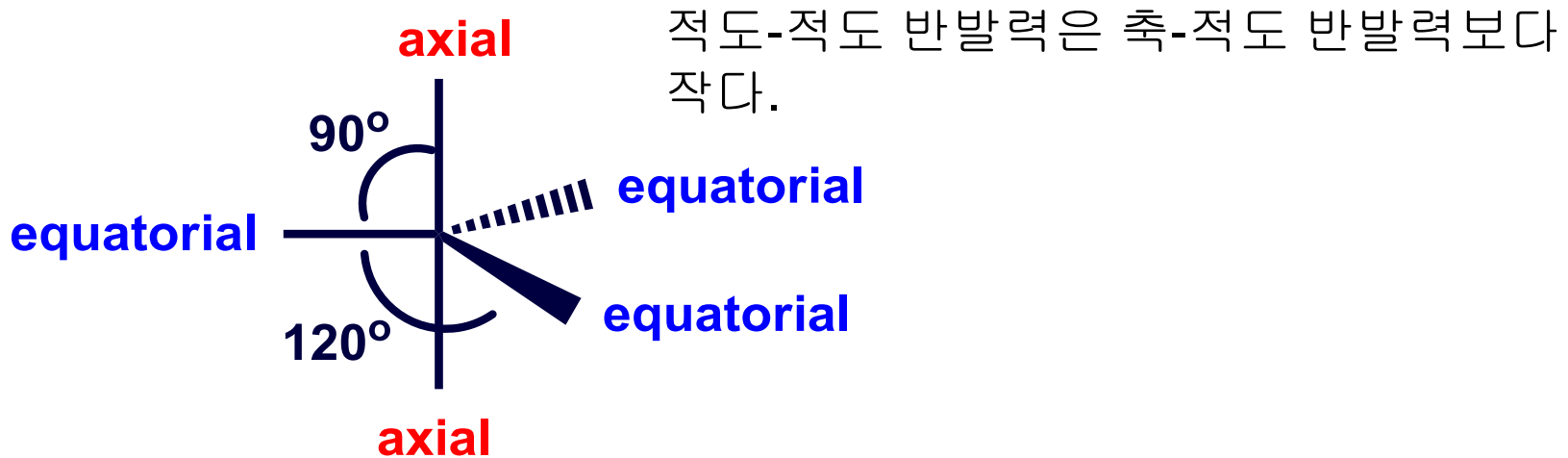
<p>삼각 쌍뿔 90° 120°</p>	
분류	모양
AX_5	<p>삼각 쌍뿔</p>
예: PF_5 , AsF_5 , SOF_4	
AX_4E	<p>시소형</p>
예: SF_4 , XeO_2F_2 , IF_4^+ , $IO_2F_2^-$	

AX_3E_2	<p>T-자형</p>
예: ClF_3 , BrF_3	
AX_2E_3	<p>선형</p>
예: XeF_2 , I_3^- , IF_2^-	

그림 10.7 삼각 쌍뿔 전자-군 배열의 네 가지 분자 모양.

축 방향 및 적도 방향 위치

다섯 전자군 시스템은 전자군의 두 가지 다른 위치와 두 가지의 이상 결합각을 갖는다.



가능하면, 다섯 전자군 시스템의 고립 전자쌍은 적도 방향에 위치한다.

➤ 여섯 전자군을 갖는 분자의 모양(팔면체 배열)

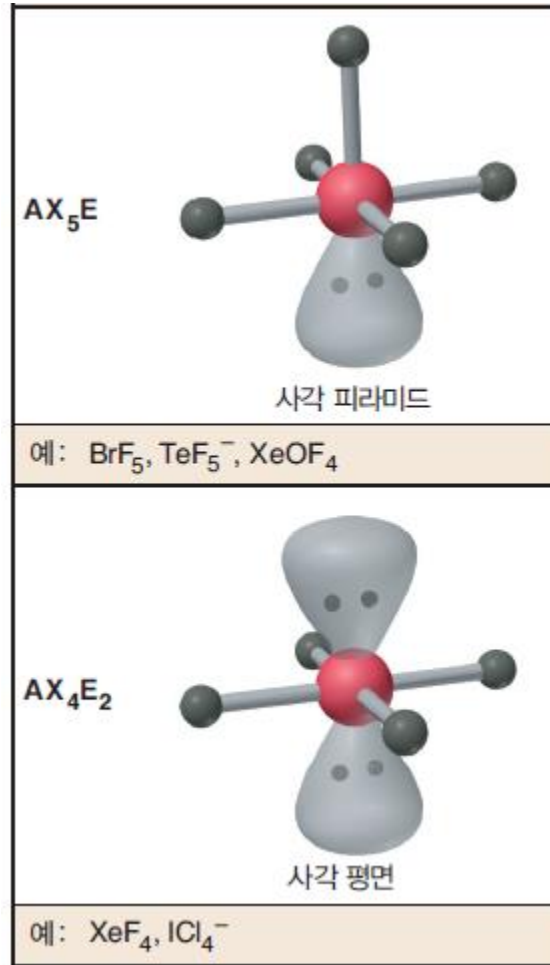
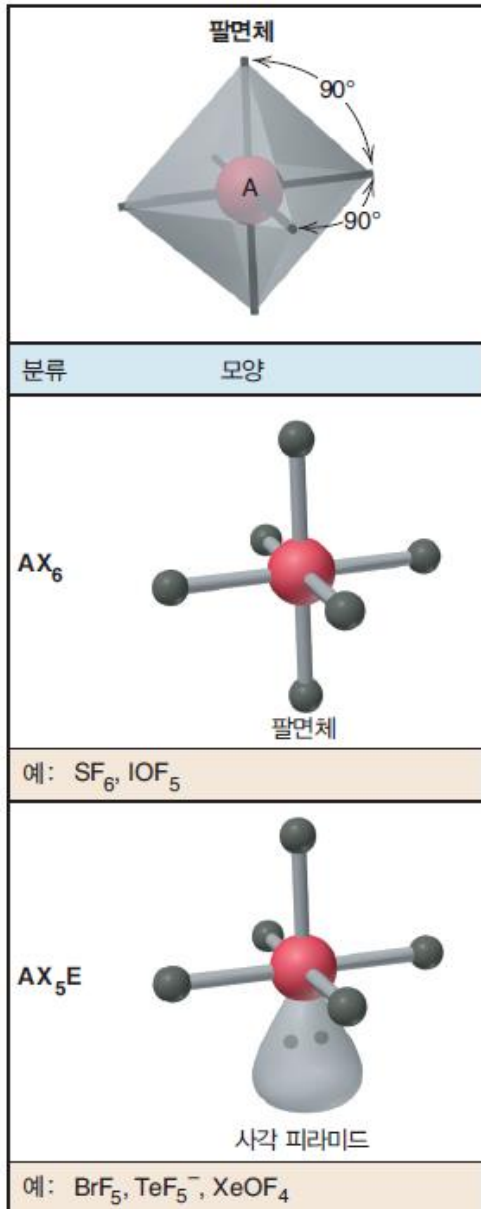
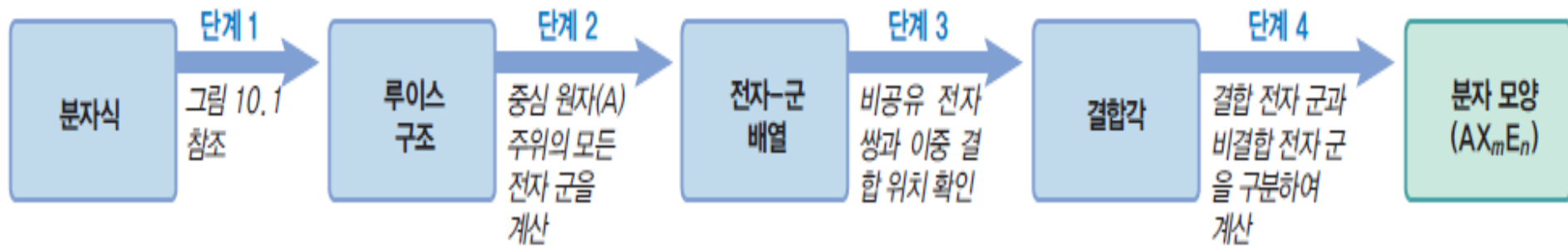


그림 10.8

팔면체 전자-군 배열의 세 가지 분자 모양.

그림 10.9 분자식을 분자 모양으로 변화시키는 네 단계.



예제 10.6

2개, 3개 또는 4개의 전자군을 갖는 분자의 모양 정하기

문제: 분자모양을 그리고 결합각(이상적인 각에 대한 상대적인 값)을 예측하라. **(a) PF₃**, **(b) COCl₂**.

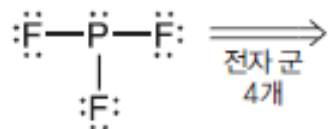
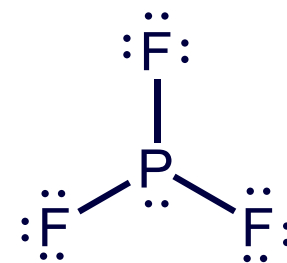
풀이:

(a) PF₃: 26 개의 원자가 전자, 1 개의 비결합 쌍

사면체 전자군 배열에서 이상적인 결합각은 **109.5°**.

하나의 비결합쌍이 있으므로 실제 결합각은 **109.5°**보다 작다

PF₃의 모양은 삼각피라미드이며 모양의 유형은 **AX₃E**이다.



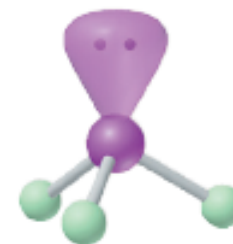
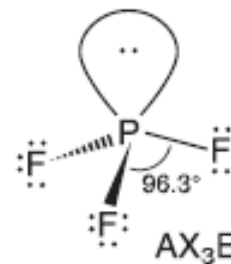
⇌
전자군
4개

사면체
배열

⇌
비공유 전자
쌍 1개

<109.5°

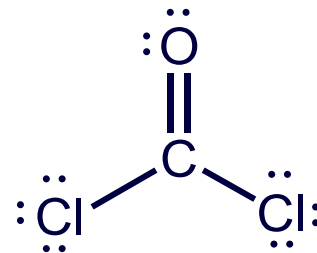
⇌
결합군
3개



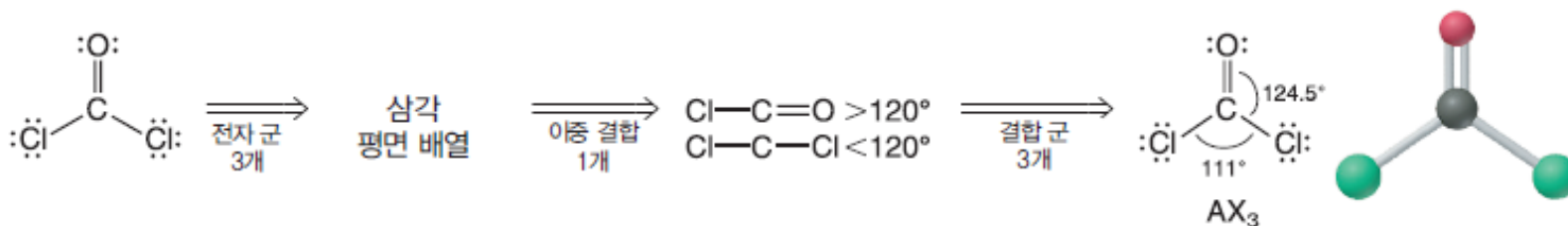
예제 10.6

2개, 3개 또는 4개의 전자군을 갖는 분자의 모양 정하기

(b) COCl_2 : 24 원자가 e^- . 루이스구조는



중심 원자에 세 개가 붙어 있고 비결합 쌍이 없다면 분자의 모양은 *삼각 평면*이다. Cl-C-Cl 결합각은 C=O 의 전자 밀도 때문에 120° 보다 작을 것이다.



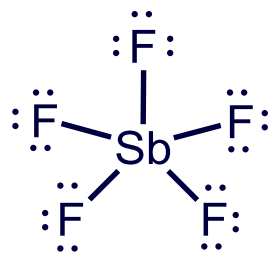
예제10.7

5~6개의 전자 군을 갖는 분자의 모양 정하기.

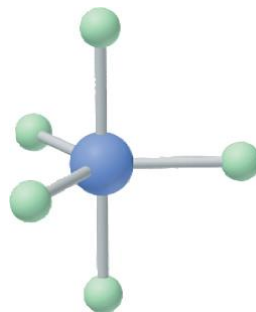
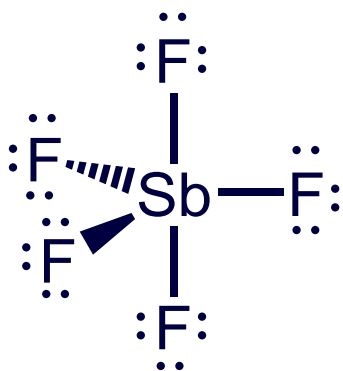
문제: 다음 분자의 모양과 결합각 (이상적인 각과 비교하여)을 정하라 :
(a) SbF_5 와 (b) BrF_5 .

풀이:

(a) SbF_5 : 40 개의 원자가 e^- .
루이스구조는



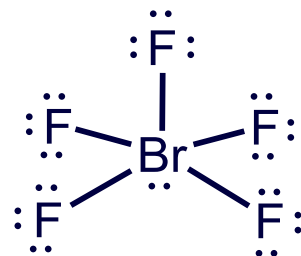
Sb 주위에 다섯개의 전자군을 가지며 삼각 쌍뿔이다. 이상적인 결합각은 적도 방향군들사이는 120° 이고 축방향 군사이는 90° 이다.



예제 10.7

5~6개의 전자 군을 갖는 분자의 모양 정하기.

(b) BrF_5 : 42 개의 원자가 e⁻.
 루이스 구조는



Br주위에 **6**개의 전자군을 가지며 사각피라미드이다.

이상적인 결합각은 **90°**이다. 1개의 비 결합전자쌍을 가지기 때문에 **90°** 보다 작다. 분자모양은 사각 피라미드이다.

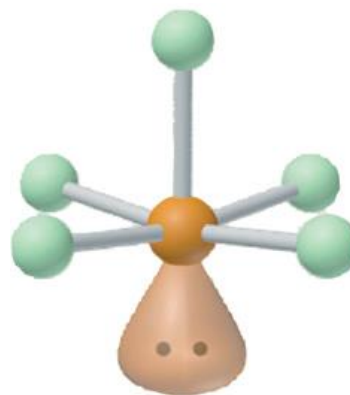
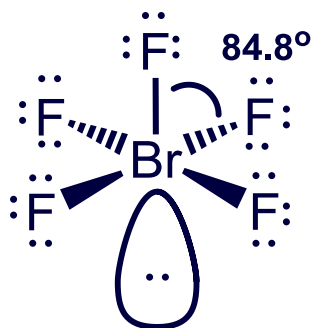
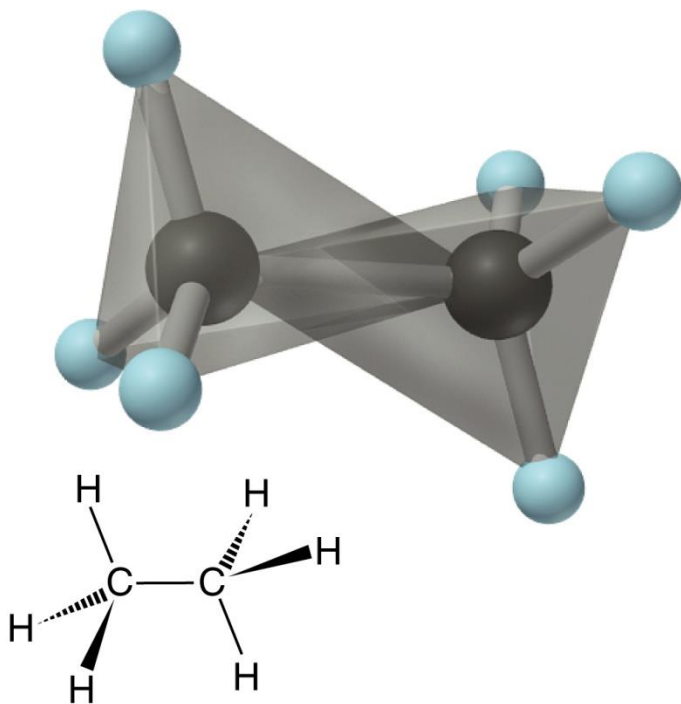


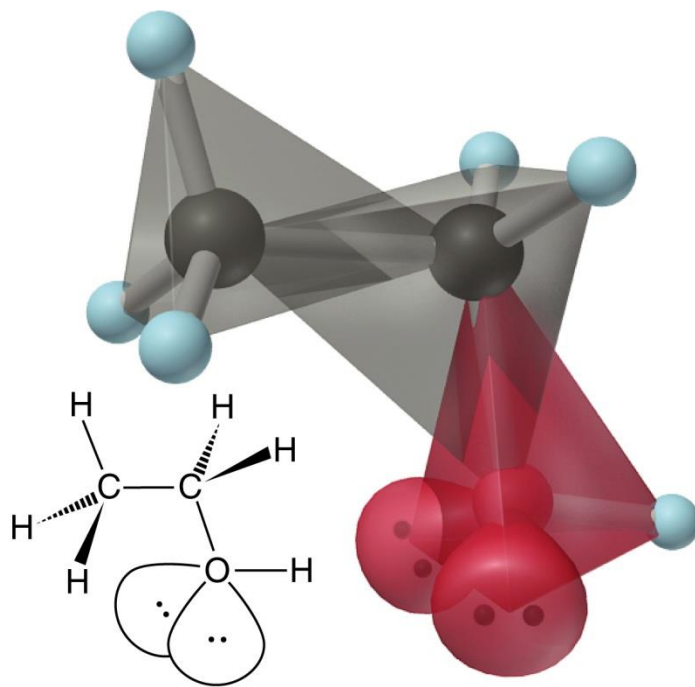
그림 10.10 중심 원자 주위의 사면체 모양과 (A) 에테인 및 (B) 에탄올의 전체 모양.



A

에테인

CH_3CH_3



B

에탄올

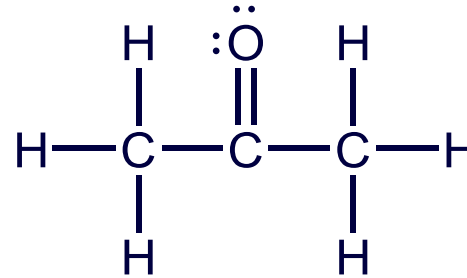
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

예제 10.8

중심 원자가 두 개 이상인 분자의 모양 예측하기

문제: 아세톤, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 에 있는 각 중심원자 주위의 모양을 정하라

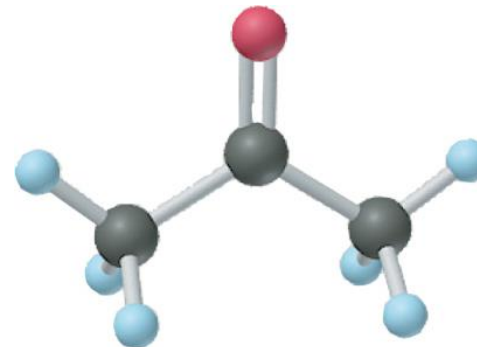
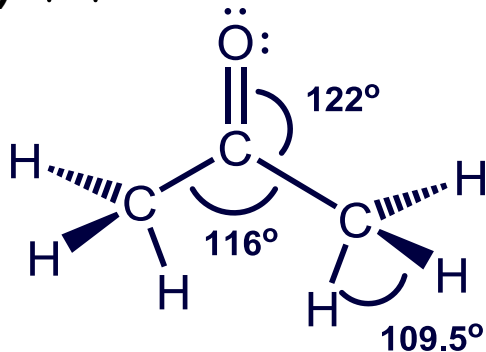
풀이: 단계 1: 루이스 구조



단계 2: 각 CH_3- 군은 중심 탄소 원자의 주위에 4 개의 전자군을 가지므로 전자군 배열은 사면체이다. 세 개의 탄소 원자는 주변에 세 개의 전자군을 가지므로 삼각 평면을 나타낸다.

단계 3: 각 CH_3- 군의 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 결합각은 이상적인 값인 109.5° 에 근접한다. $\text{C}=\text{O}$ 이중 결합은 결합을 압박하여 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 결합각을 120° 이하로 낮춘다.

단계 4: CH_3- 군의 C 주변의 모양은 사면체 (AX_4)이다. 중심 C 주변의 모양은 삼각 평면 (AX_3)이다.



10.3 분자의 모양과 분자 극성

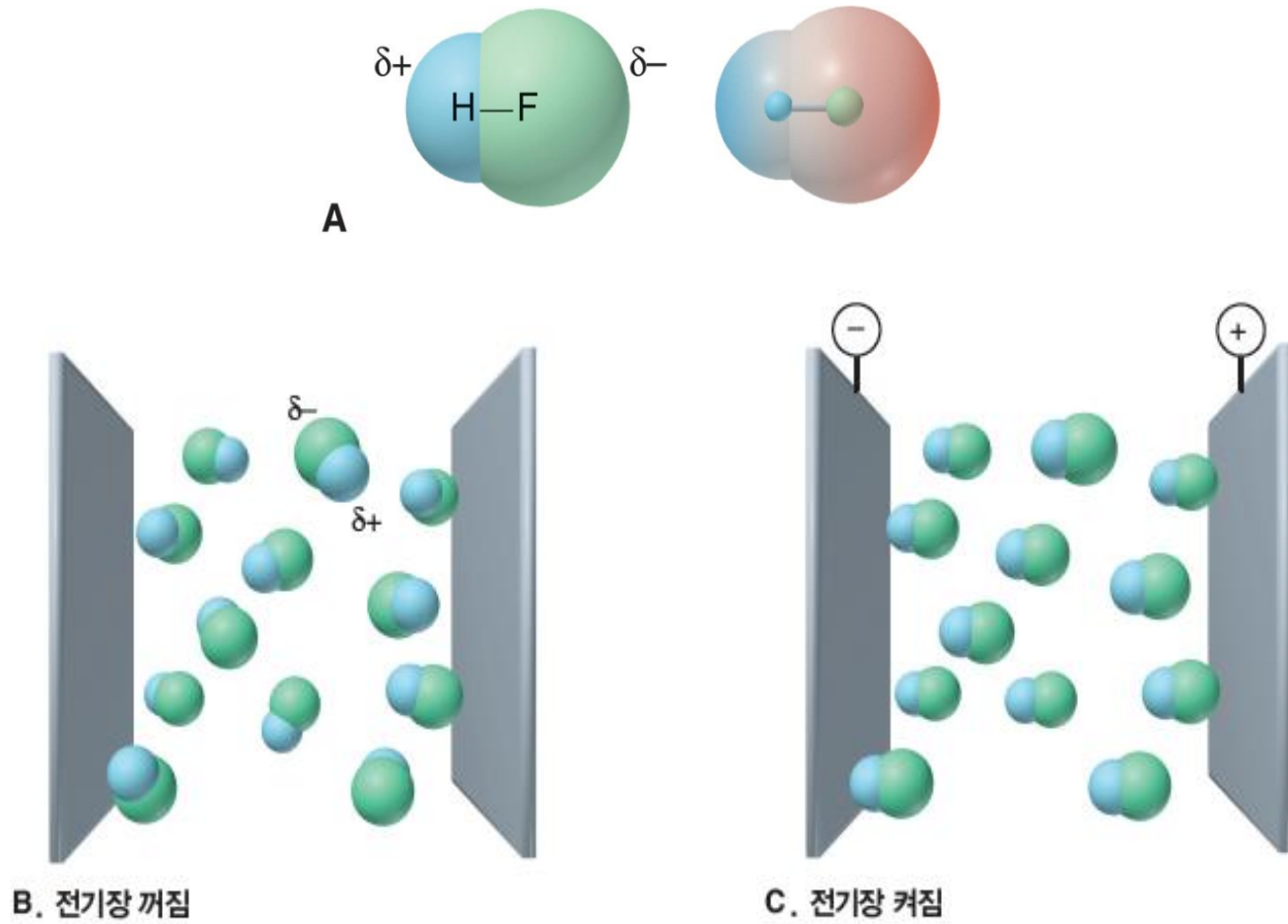
전체적인 *분자의 극성은 모양과 결합 극성*에 의해 결정된다.

분자의 극성은 *쌍극자 모멘트(μ)*로 측정되고, 그 단위는 *debye (D)*이다.

분자는 다음 경우에 극성이다.

- 분자가 하나 또는 그 이상의 *극성 결합*.
- 각 결합 극성이 서로 상쇄되지 않을 때.

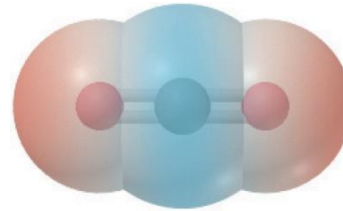
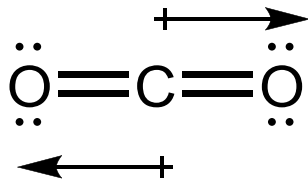
그림 10.11 전기장 내에서 극성 분자들의 배향.



결합 극성, 결합각 그리고 쌍극자 모멘트

예: CO₂

C (EN = 2.5) 과 O (EN = 3.5)의 ΔEN 값은 각 C=O 결합을 극성으로 만든다.

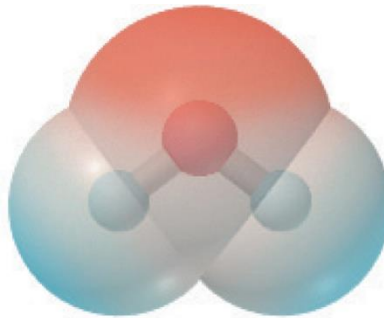
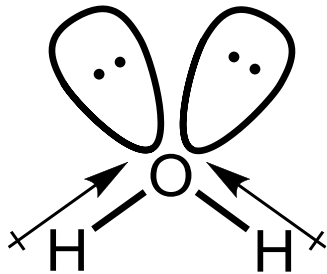


CO₂ 은 선형이고, 결합각은 180°이므로 각 결합의 극성은 서로 상쇄된다. 분자는 실질적인 쌍극자 모멘트 값을 갖지 않는다($\mu = 0 \text{ D}$).

결합 극성, 결합각 그리고 쌍극자 모멘트

예: H₂O

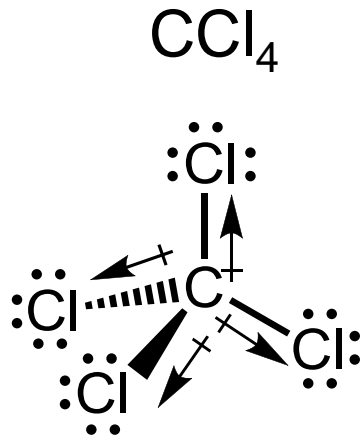
H (EN = 2.1) 와 O (EN = 3.5)의 ΔEN 값은 각 H-O 결합을 극성으로 만든다.



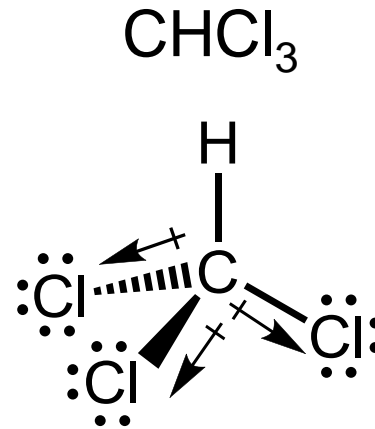
H₂O 는 V 형 모양을 가지고 각 결합 극성은 서로 상쇄되지 않는다. 분자는 **전체 분자 극성**을 띤다. O는 부분적으로 음성을 띄고 H는 부분적으로 양성을 띤다.

결합 극성, 결합각 그리고 쌍극자 모멘트

같은 모양을 가지는 분자가 다른 극성을 가질 수 있다.



결합은 극성이지만, 각 결합의 극성이 상쇄된다.



결합 극성이 서로 상쇄되지 않는다.
분자는 극성이다($\mu = 1.01 \text{ D}$).

예제 10.9

분자의 극성 예측하기.

문제: 분자의 모양, 전기음성도(EN)의 값과 주기적 경향(그림 9.18)을 이용하여 각 화합물에 존재하는 결합 극성과 분자 극성의 방향을 예측하여라.

- (a) 암모니아, NH_3 (b) 삼플루오린화 붕소, BF_3
(c) 황화카보닐, COS (원자배열순서 SCO)

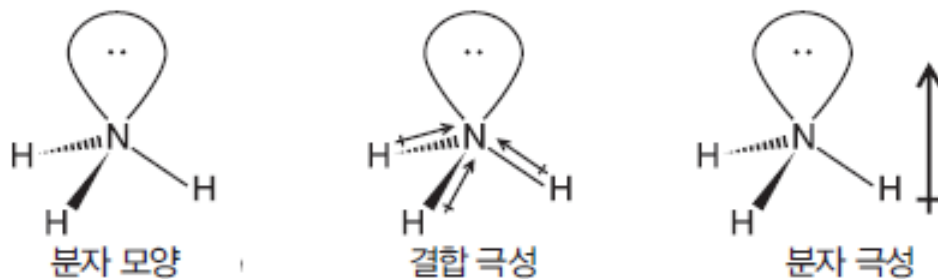
예제 10.9

분자의 극성 예측하기.

풀이:

(a) NH_3 는 8 개의 원자가 e^- 를 가지고 삼각뿔 분자 모양을 갖는다.

N ($\text{EN} = 3.0$) 는 **H** ($\text{EN} = 2.1$) 보다 전기음성도가 더 크다.
그러므로 결합 극성은 **N** 쪽으로 향한다.



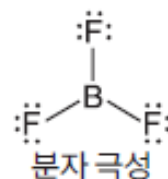
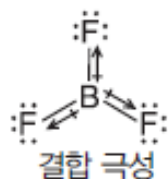
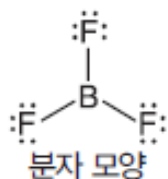
암모니아는 전체적으로 극성이다.

예제 10.9

분자의 극성 예측하기.

(b) BF_3 에는 24개의 원자가 e^- 가 있으며, B 주위의 모든 원전자가 결합에 참여하고 있다. 분자 모양은 AX_3 , 삼각 평면.

F (EN 4.0) 는 B (EN 2.0) 보다 더 전기음성적이고 모든 쌍극자는 B 에서 F 쪽으로 향한다.

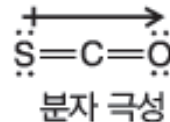
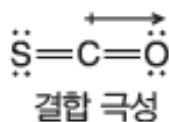
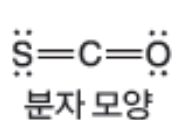


모든 쌍극자가 동일한 각을 이루고 크기가 같으므로 분자는 비극성이 된다.

삼플루오린화 붕소는 비극성이다.

예제 10.9

분자의 극성 예측하기.

(c) COS는 선형이다.**C와 S는 같은 EN (2.0)이나 C=O 결합은 상당히 극성이므로(ΔEN) 분자는 전체적으로 극성이다.****황화 카보닐은 전체적으로 극성이다.**