

# 제11장

## 공유 결합 이론

11.1 원자가 결합(VB) 이론과 궤도함수의 혼성화

11.2 궤도함수 겹침 방식과 공유 결합의 유형

11.3 분자 궤도함수(MO) 이론과 전자의 비편재화



# 11.1 원자가 결합(VB) 이론과 궤도 함수의 혼성화

## ➤ 원자가 결합론의 핵심 주제

### 1. Valence bond theory (VB theory)

- 두 원자핵 사이에서 원자 궤도함수들이 중첩되며 중첩된 공간에 전자쌍이 채워질 때 공유 결합이 생성된다. (파동함수의 보강 간섭)

### 2. VB 이론의 중심 원리

- 겹친 궤도함수에 의해 생긴 공간에는 최대한 반대 스핀을 가진 2개의 전자가 들어갈 수 있다.

- 궤도함수 겹침이 크면 클수록, 결합이 더 강하다(안정적이다).

- 분자 내에 있는 원자의 원자가 전자 궤도함수는 고립된 원자의 궤도함수와는 다르다.

- 분자 궤도함수를 만들기 위해 원자 궤도함수들의 혼성이 생긴다.

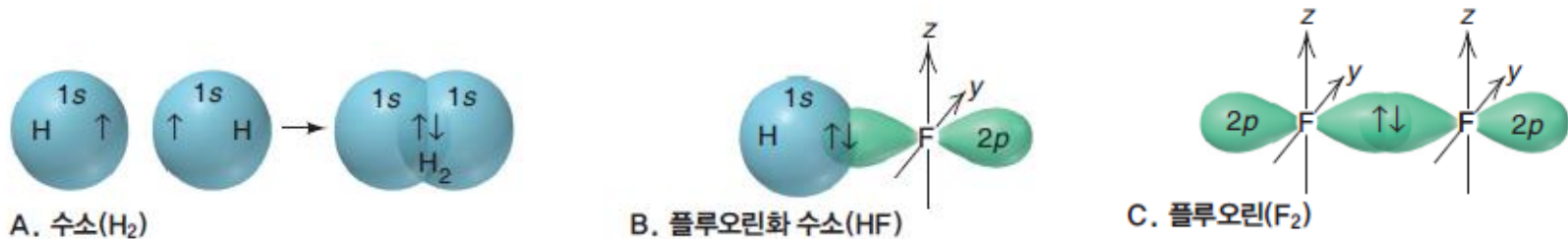


그림 11.1 3개의 이원자 분자에서 궤도함수 겹침과 스핀 짝지음.

## ➤ 혼성 궤도함수

- 분자 내 원자의 원자가 궤도함수는 고립된 원자의 궤도함수와 다르다
- 새로운 원자 궤도함수의 공간적 배향 = 관측된 분자 모양
- 혼성(**hybridization**) : 궤도 함수의 혼합과정
- 혼성 궤도함수(**hybrid orbital**) : 새로 생성된 원자 궤도 함수
- 생성된 혼성 궤도 함수의 수 = 혼성에 참여한 원자 궤도 함수의 수

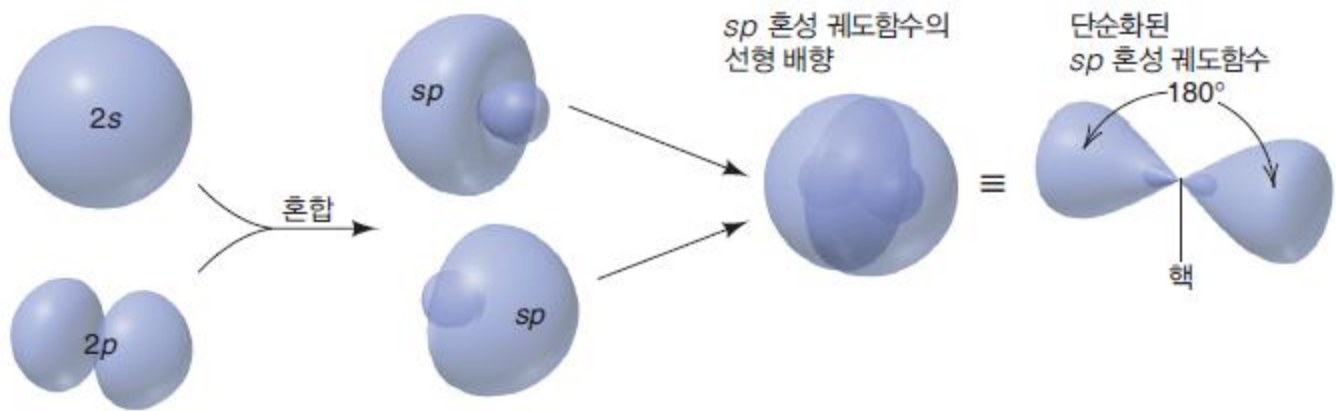
## ➤ 혼성 궤도함수의 종류

$sp$     $sp^2$     $sp^3$     $sp^3d$     $sp^3d^2$

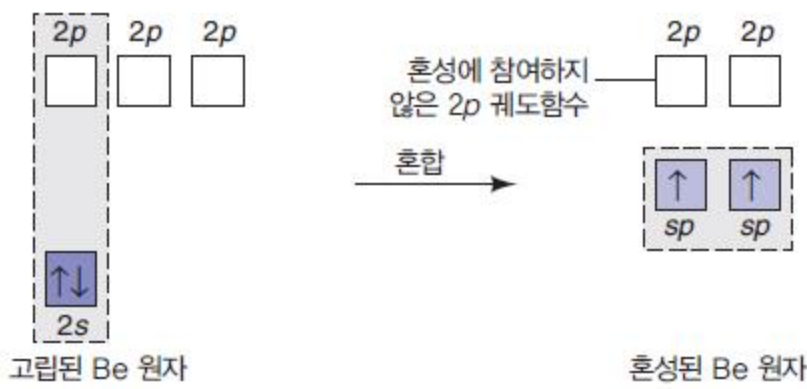


# ➤ sp 혼성

- 중심 원자에 동등 하지 않은 s 와 p 궤도함수 하나씩이 혼합되면 180°를 이루는 두 개의 동등한 sp 혼성 궤도 함수 생성

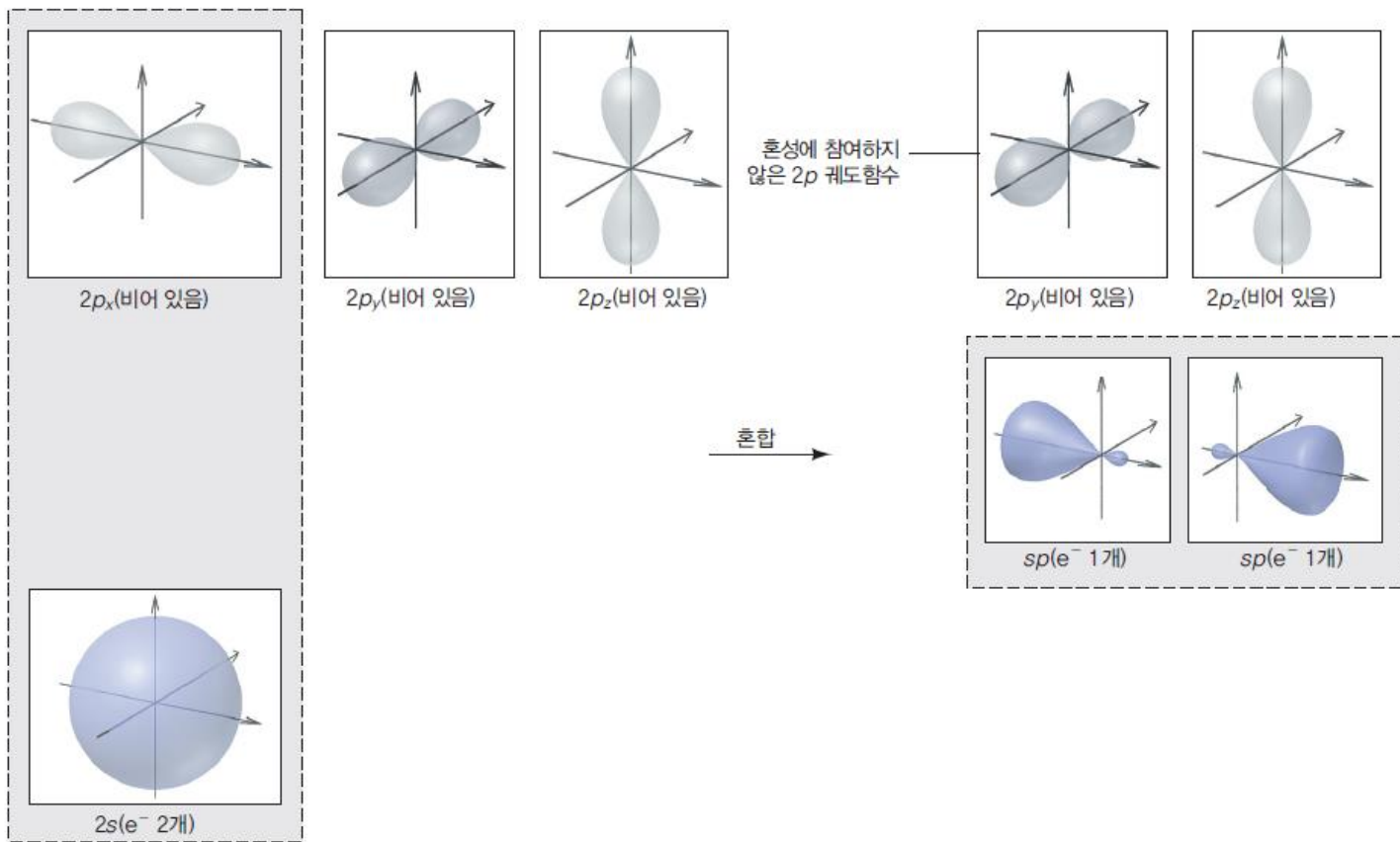


A. sp 혼성 궤도함수의 형성



B. 궤도함수 상자 도표





C. 등고선으로 궤도함수를 나타낸 상자 도표



D.  $BeCl_2$ 의 형성

그림 11.2  $sp$  혼성 궤도함수의 형성과 배향 및  $BeCl_2$ 에서의 결합.

## ➤ $sp^2$ 혼성

- 중심 원자에서 하나의 s와 두개의 p 궤도 함수가 혼성 궤도함수 생성
- 정삼각형의 각 꼭지점을 향하여  $120^\circ$ 를 이루는 세 개의 혼성궤도함수 생성

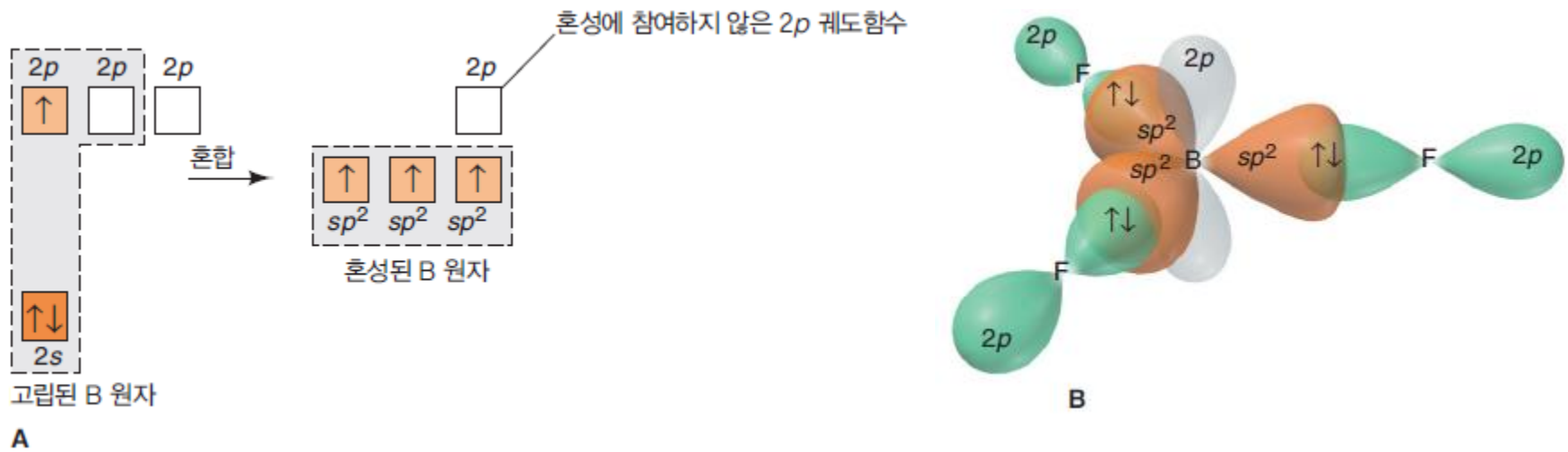


그림 11.3  $BF_3$  에서  $Sp^2$  혼성 궤도함수.

- 절반만 채워진 각  $sp^2$  궤도함수는 절반만 채워진 F 원자의  $2p$  궤도함수와 중첩
- 세 번째  $2p$  궤도함수는 혼성화 되지 않고 남아있다.



➤  $sp^3$  혼성

- 중심 원자에 한 개의 s와 세개의 p 궤도함수가 혼성되어 정사면체의  $sp^3$  혼성 궤도 함수 생성

-NH<sub>3</sub> : 삼각 피라미드형,  $sp^3$  중 하나가 비공유 전자쌍

-H<sub>2</sub>O : 굽은 형,  $sp^3$  중 두 개가 비공유 전자쌍

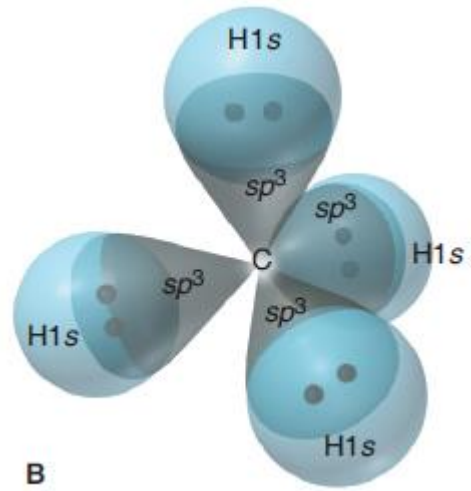
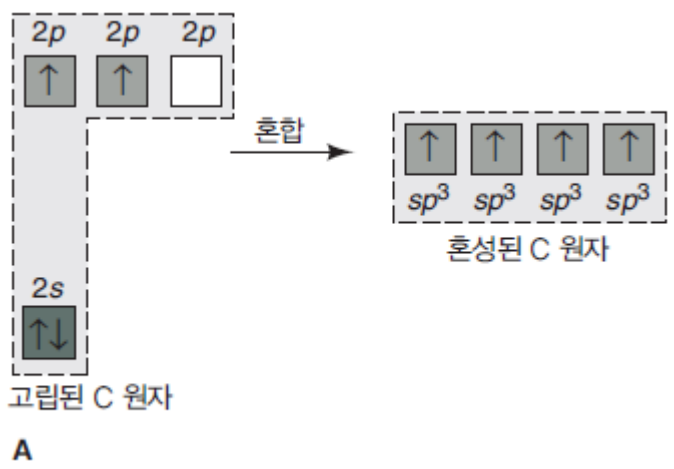
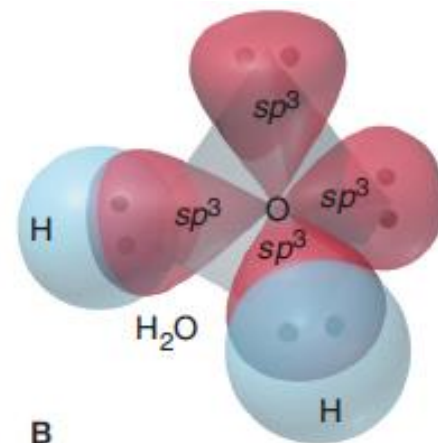
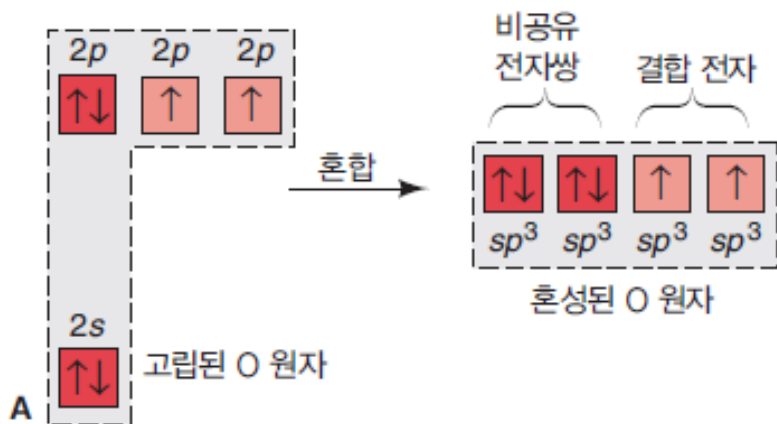
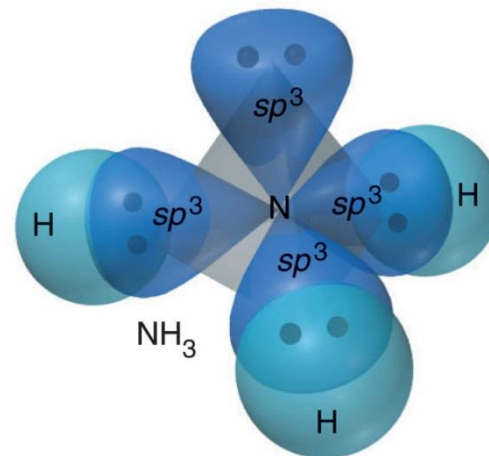
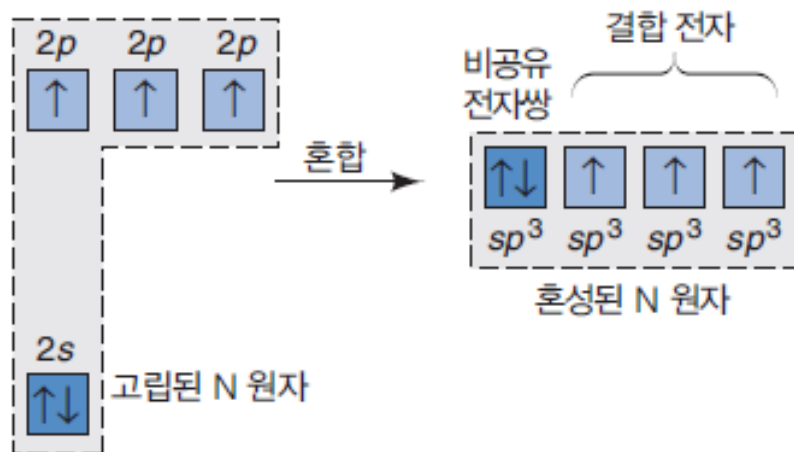


그림 11.4 CH<sub>4</sub> 에서  $sp^3$  혼성 궤도함수.



# 그림 11.5 NH<sub>3</sub> 와 H<sub>2</sub>O에서 sp<sup>3</sup> 혼성 궤도 함수





➤  $sp^3d$  혼성

- 중심 원자에 한 개의 s와 세개의 p 궤도함수, 그리고 한개의 d 궤도함수가 혼성되어 삼각 쌍뿔의  $sp^3d$  혼성 궤도 함수 생성
- 중심 원자가 3주기 이상에 속하는 원자이므로 확장된 옥텟 형성
- 1개의 비공유 전자쌍 : 시소형 분자
- 2개의 비공유 전자쌍 : T자형 분자
- 3개의 비공유 전자쌍 : 선형 분자

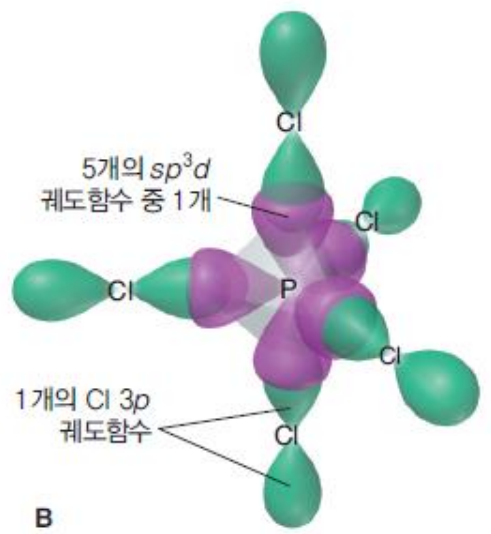
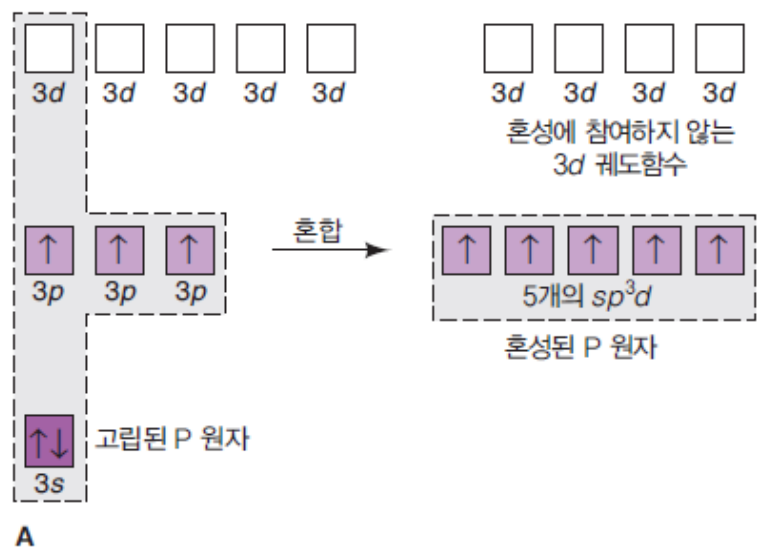


그림 11.6  $PCl_5$  에서  $sp^3d$  혼성 궤도함수.



➤  $sp^3d^2$  혼성

- 중심 원자에 한 개의 s와 세개의 p 궤도함수, 그리고 두 개의 d 궤도함수가 혼성되어 팔면체의  $sp^3d^2$  혼성 궤도 함수 생성
- 삼각 피라미드형 :  $sp^3d^2$  중 하나가 비공유 전자쌍
- 평면 사각형:  $sp^3d^2$  중 두 개가 비공유 전자쌍

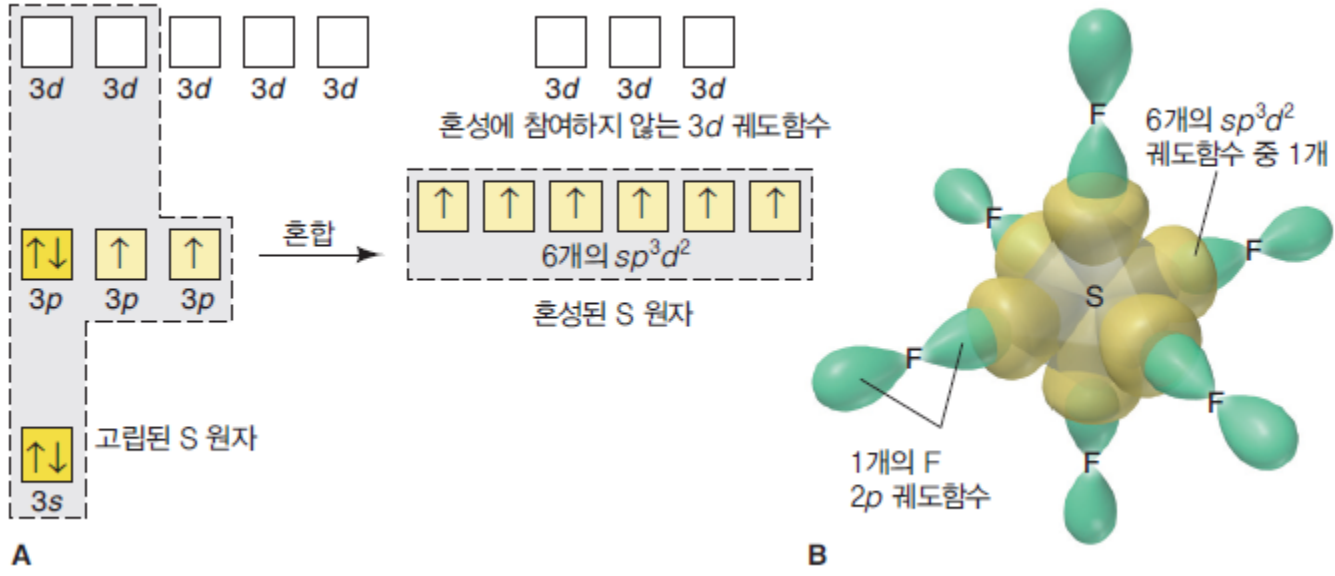


그림 11.7  $SF_6$  에서  $sp^3d^2$  혼성 궤도함수.



➤ 분자식으로부터 혼성 궤도함수를 얻는 과정.

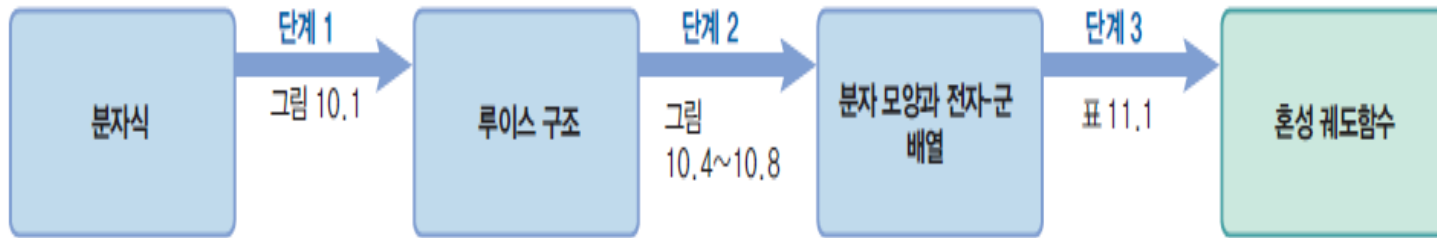
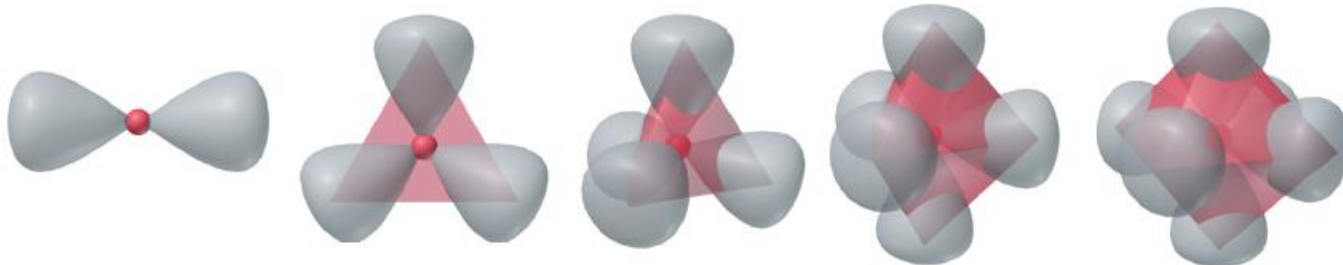


표 11.1 혼성 궤도함수의 조성과 배향

	선형	삼각 평면	사면체	삼각 쌍뿔	팔면체
혼합된 원자 궤도함수	$s$ 1개 $p$ 1개	$s$ 1개 $p$ 2개	$s$ 1개 $p$ 3개	$s$ 1개 $p$ 3개 $d$ 1개	$s$ 1개 $p$ 3개 $d$ 2개
형성된 혼성 궤도함수	$p$ 2개	$sp^2$ 3개	$sp^3$ 4개	$sp^3d$ 5개	$sp^3d^2$ 6개
혼성에 참여하지 않고 남아 있는 궤도함수	$p$ 2개	$p$ 1개	없음	$d$ 4개	$d$ 3개

배향



## 예제 11.1

## 분자의 혼성 궤도함수 예측

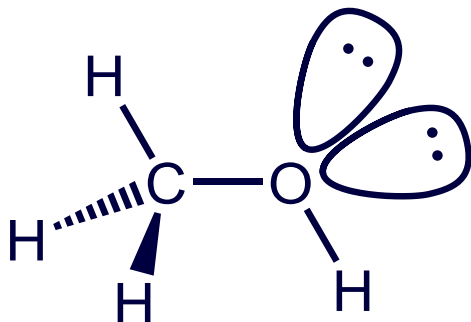
문제: 다음 각 화합물에 대하여 부분적인 궤도함수 도표를 이용하여 중심 원자(들)의 원자 궤도함수를 혼합하여 혼성 궤도함수를 형성하는 과정을 설명하여라:

(a) 메탄올,  $\text{CH}_3\text{OH}$

(b) 사플루오린화 황,  $\text{SF}_4$

풀이:

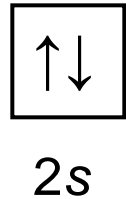
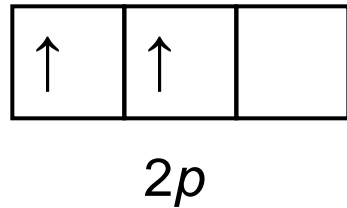
(a)  $\text{CH}_3\text{OH}$



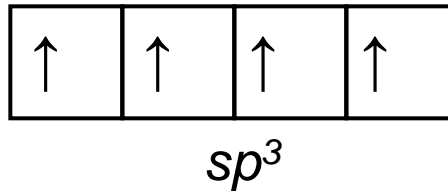
C 원자에 대해서 전자군 배열이 사면체 형태이다. O 역시 사면체 배열이고, 두 쌍의 비공유 전자쌍이 또한 있다.

### 예제 11.1

### 분자의 혼성 궤도함수 예측

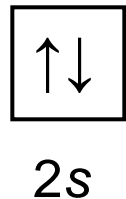
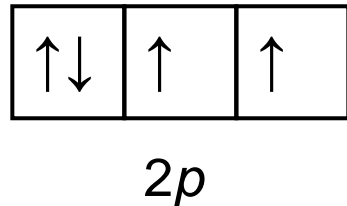


고립된 C 원자

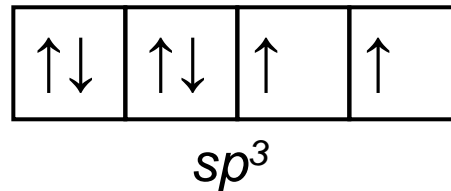


혼성화된 C 원자

C 원자는 절반만 채워진 네 개의  $sp^3$  궤도함수를 갖는다.



고립된 O 원자



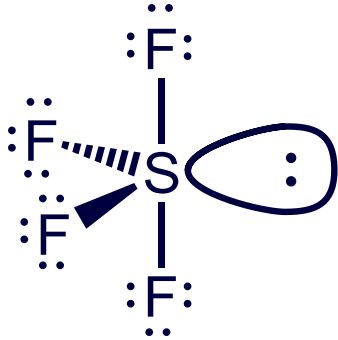
혼성화된 O 원자

O 원자는 절반만 채워진 두 개의  $sp^3$  궤도함수를 가지고 다 채워진 두 개의 궤도함수를 가진다.

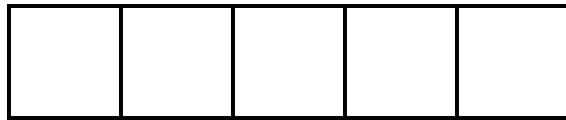
예제 11.1

분자의 혼성 궤도함수 예측

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



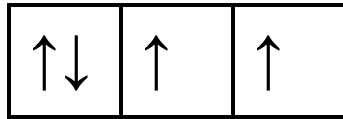
전자군 배열은 시소형으로, 중앙의 S 원자는  $sp^3d$  혼성화 되어 있다.



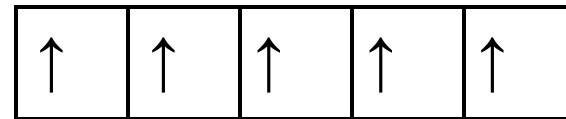
3d



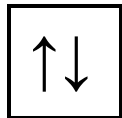
3d



3p



$sp^3d$



3s

고립된 S 원자

혼성화된 S 원자

# 11.2 궤도함수 겹침 방식과 공유 결합의 유형

## 1. 세로 겹침과 시그마 ( $\sigma$ ) 결합

- 결합축을 따라 가장 높은 전자 밀도, 결합축을 중심으로 회전 시킨 타원형
- 모든 단일 결합
- 분자내 자유로운 회전 가능

## 2. 가로 겹침과 파이( $\pi$ ) 결합

- $\sigma$  결합축을 기준으로 위아래의 두 영역에서 높은 전자 밀도
- 이중결합은 언제나 하나의  $\sigma$  와 하나의  $\pi$  결합으로 구성
- 이중 결합의 두 전자쌍 : 다른 전자 밀도 영역의 다른 궤도함수를 점유하여 반발력이 감소  $\rightarrow$  하나의 전자군처럼 행동
- p 궤도함수의 가로 겹침을 유지하기 위하여  $\pi$  결합은 회전 방해

## 3. 삼중 결합 : 하나의 $\sigma$ 와 두 개의 $\pi$ 결합으로 구성

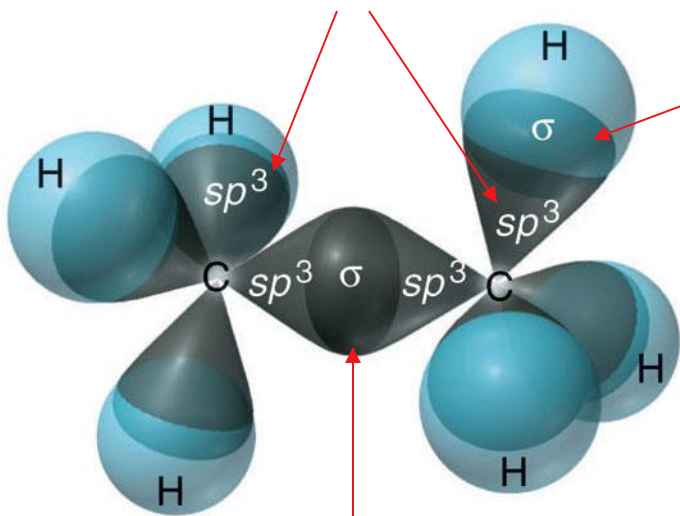


그림 11.9

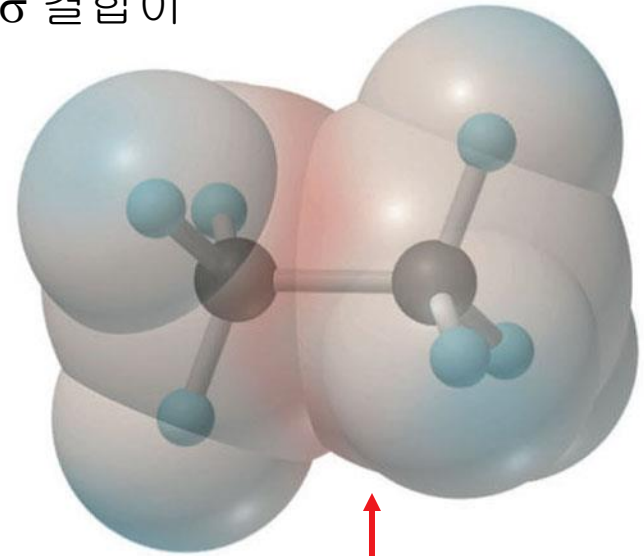
# 에테인( $C_2H_6$ )에서 $\sigma$ 결합.

C가 둘 다  $sp^3$  혼성이다.

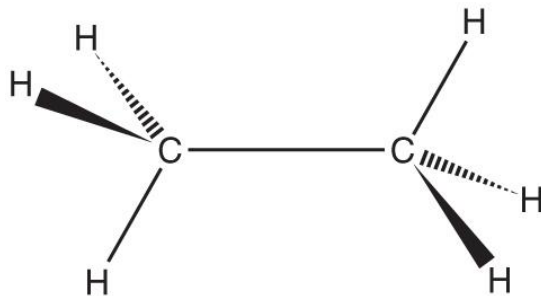
$s-sp^3$ 가 겹쳐  $\sigma$  결합이 생성된다.



$sp^3-sp^3$ 가 겹쳐  $\sigma$  결합이 된다.



$\sigma$  결합에 비교적 고르게 분포된 전자 밀도



$\sigma$  결합은 결합축을 따라 가장 높은 전자 밀도를 가지면서 원통형 대칭형이다.



그림 11.10

에틸렌( $C_2H_4$ )에서  $\sigma$ 와  $\pi$  결합.

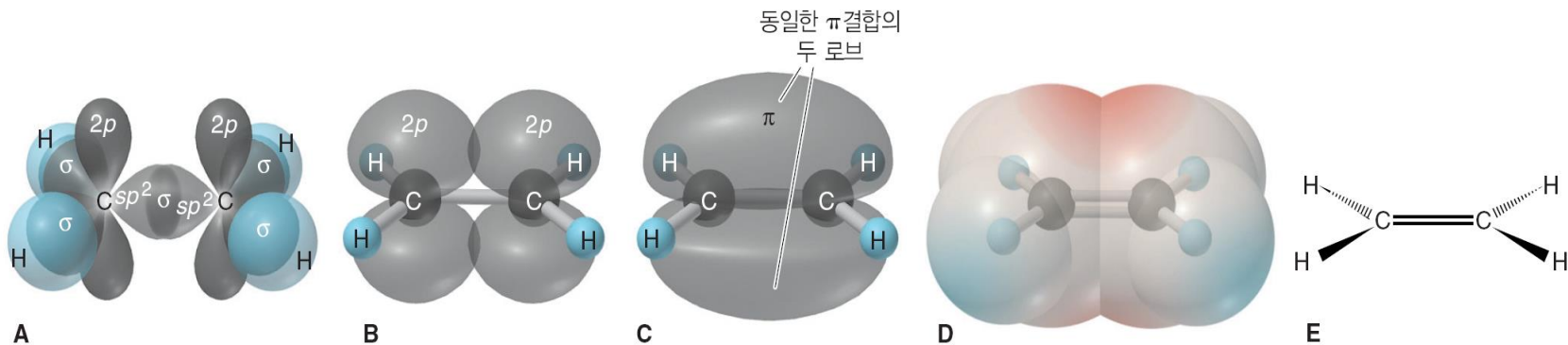


그림 11.11

아세틸렌( $C_2H_2$ )에서  $\sigma$ 와  $\pi$  결합.

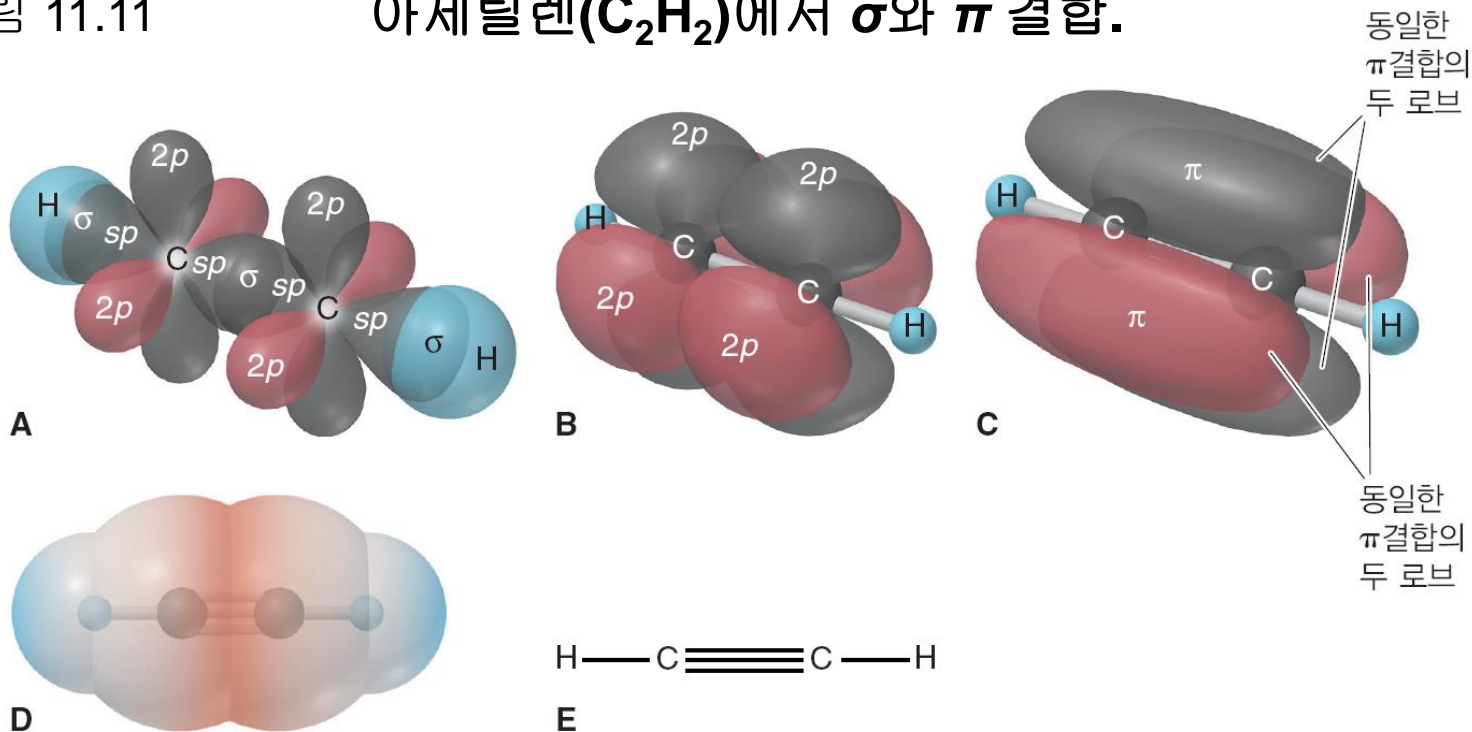
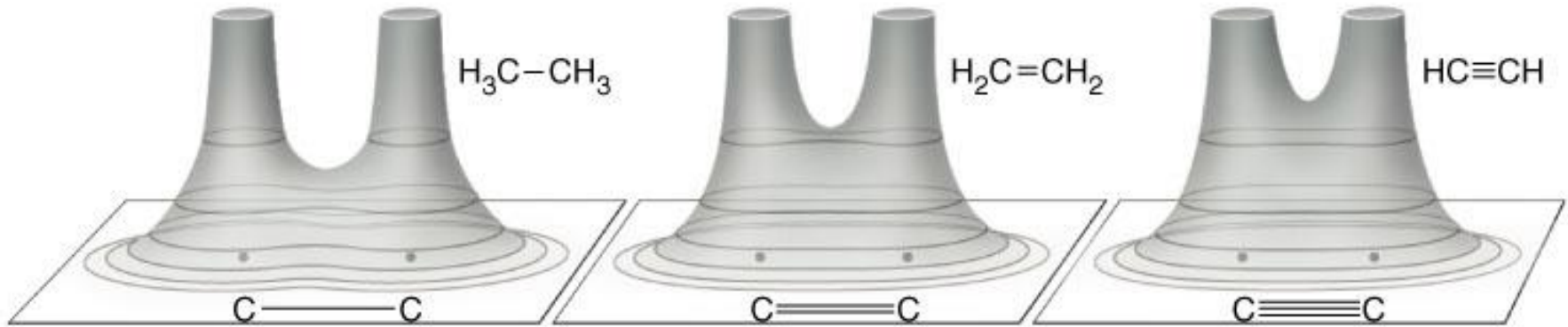


그림 11.12

에테인, 에틸렌 그리고 아세틸렌의 전자 밀도와 결합 차수.



- $\pi$  결합이  $\sigma$  결합보다 약하기 때문에 이중 결합은 단일결합 세기의 두 배보다 약하다.

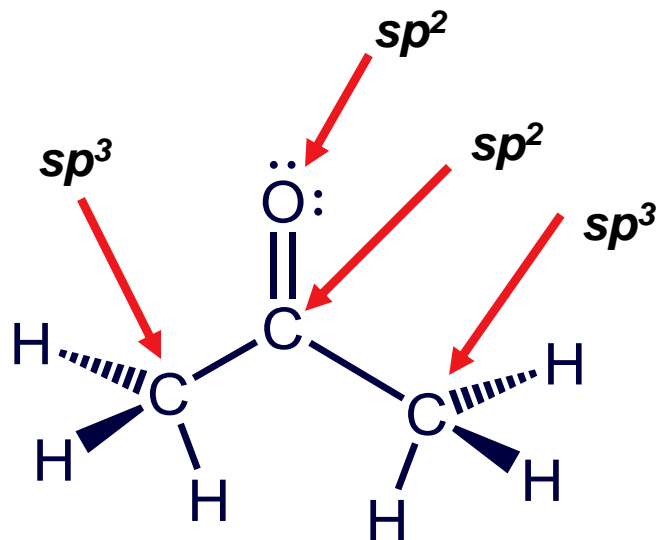
-하지만, 결합 차수(bond order)는 단일결합  $BO = 1$ , 이중결합  $BO = 2$ , 삼중결합  $BO = 3$ 이다.

## 예제 11.2

## 분자의 결합 유형에 대한 설명

문제: 아세톤  $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ 에 있는 결합의 종류와 궤도함수들에 대해 설명하라.

풀이:

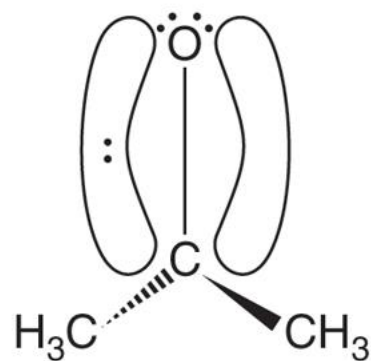
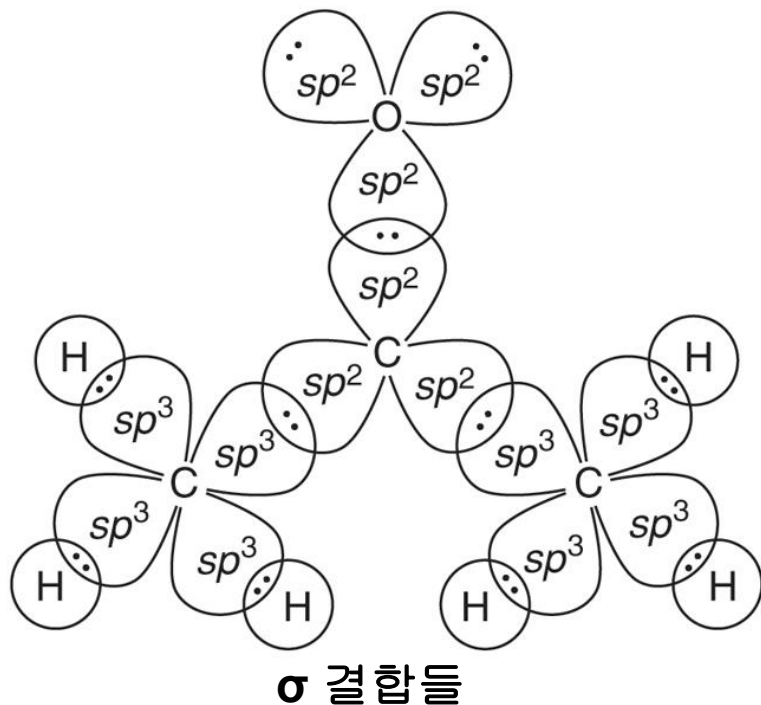


## 예제 11.2

## 분자의 결합 유형에 대한 설명

$sp^3$  혼성화 C 원자는  $sp^3$  혼성화 궤도함수로  $\sigma$  결합을 형성한다.

$sp^2$  혼성화 C 원자와 O 원자는  $sp^2$  궤도함수로  $\sigma$  결합을 형성하고, C=O 이중결합의  $\pi$  결합은  $p$  궤도함수로 형성된다.

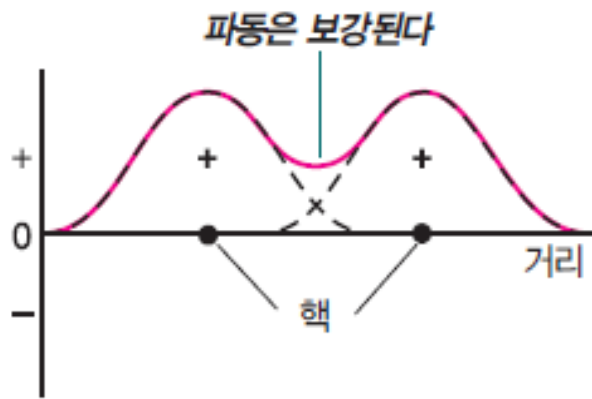


$\pi$  결합 (분자를  $90^\circ$  회전시킨 그림).

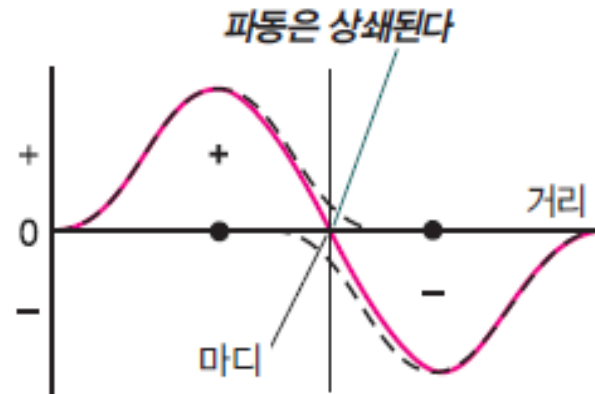
# 11.3 분자 궤도 함수(MO) 이론과 전자의 비편재화

- ▶ 분자 궤도함수론의 핵심 주제
  - 분자는 분자 전체에 걸쳐서 전자 궤도함수가 퍼져있는 원자핵들의 집합체로 본다.
  - 원자 궤도함수(원자 파동함수)들을 수학적으로 조합하여 분자 궤도함수(분자 파동함수)를 생성한다.
  - 만일 파동함수가 서로 보강되면, 결합성 MO가 만들어져 핵 사이의 전자 밀도가 높아진다.
  - 만일 파동함수가 서로 상쇄되면, 반결합성 MO가 만들어져 핵 사이의 전자 밀도가 낮아진다.
  - 조합된 AO의 수는 생성된 MO의 수와 언제나 같다
  - 에너지 준위 : 결합성 MO < 조합에 참여한 AO < 반결합성 MO
  - MO이론 : 결합차수의 재정의
  - 결합차수 =  $\frac{1}{2} [(\text{결합성 MO의 전자수}) - (\text{반결합성 MO의 전자수})]$

# 그림 11.13 빛의 파동과 원자 파동 함수의 유사성.



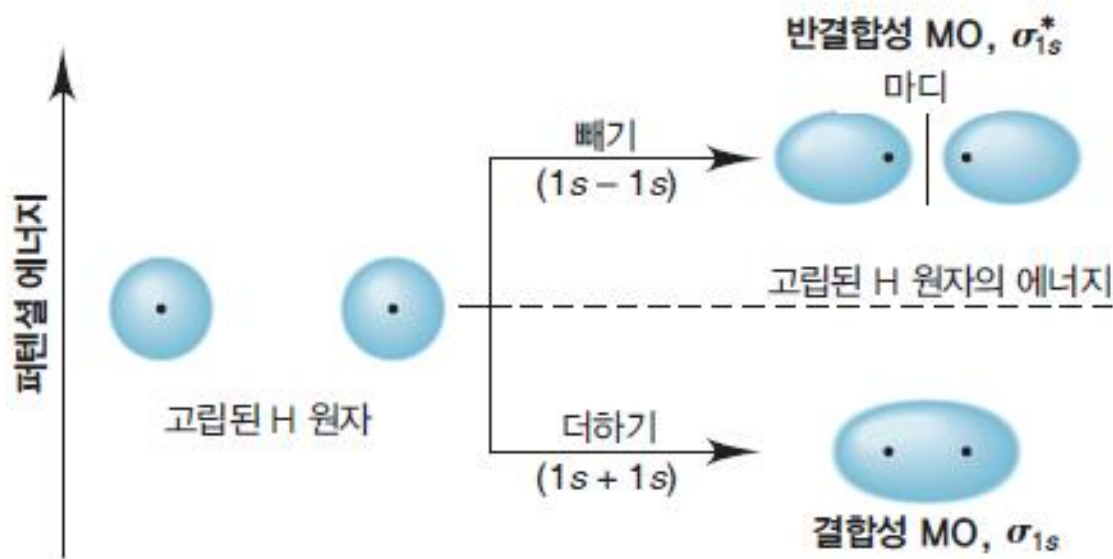
A. 더해진 파동 함수의 진폭



B. 뺀 파동 함수의 진폭

그림11.14

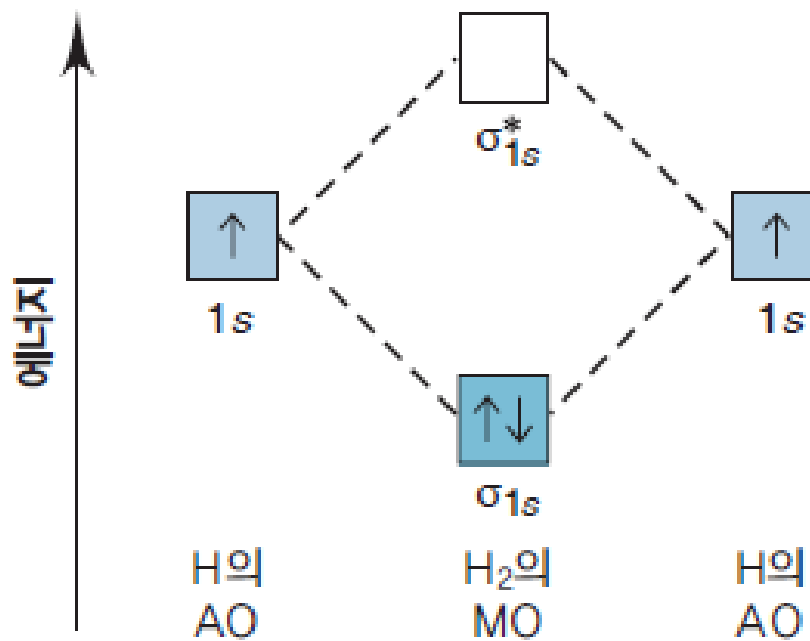
$H_2$  에서 결합성 MO와 반결합성 MO의 등고선 도표와 에너지.



결합성 MO는 각각의 구성 AO들 보다 에너지가 낮아지고, 반결합성 MO는 더 높아진다.

그림 11.15

H<sub>2</sub> 의 MO 도표.



$$\text{결합 차수} = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$



## 분자 궤도함수의 전자

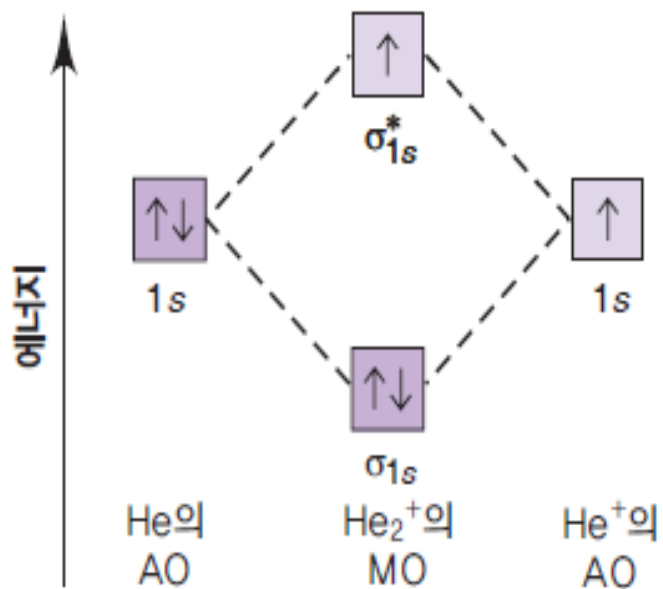
원자 궤도함수에 있는 것처럼 분자 궤도함수에 전자가 위치한다.

- 분자 궤도함수는 에너지가 증가하는 순서에 따라 채워진다.
- 분자 궤도함수는 반대 스핀을 가지는 최대 두 개의 전자를 수용한다.
- 반대 스핀을 가지는 두 전자를 수용하기 전에 동일한 에너지를 가지는 궤도함수에 하나씩 전자가 채워진다.

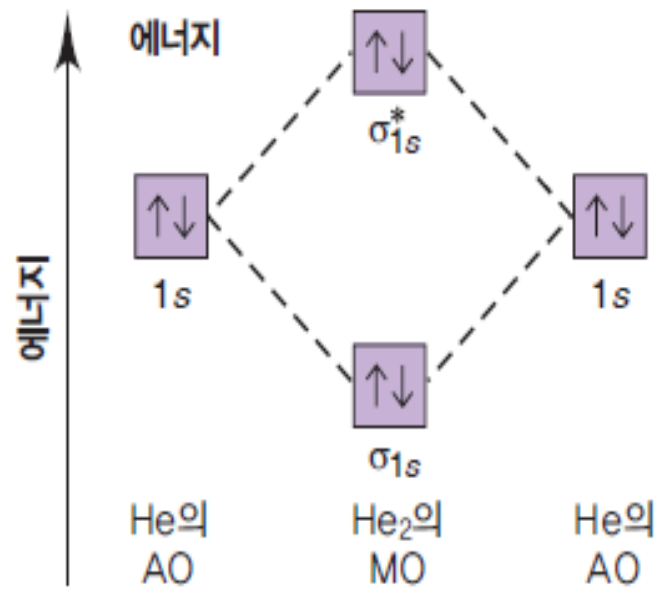
분자 전자 배치는 분자 궤도함수의 유형과 전자의 수를 포함한다.  $\text{H}_2$ 의 배열  $(\sigma_{1s})^2$ .

그림 11.16

$\text{He}_2^+$  와  $\text{He}_2$  의 MO 도표.



A.  $\text{He}_2^+$  결합 차수 =  $\frac{1}{2}$



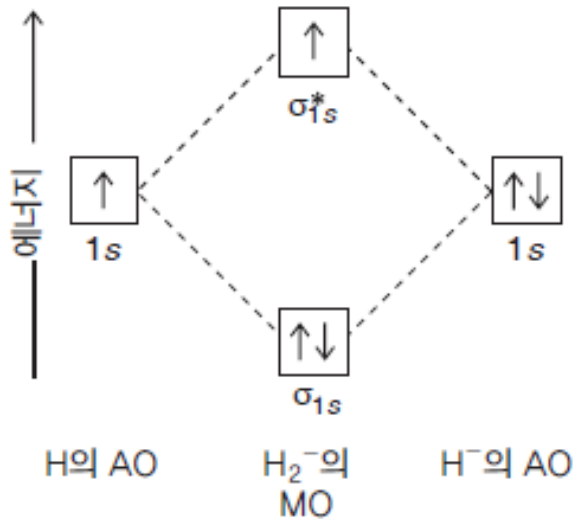
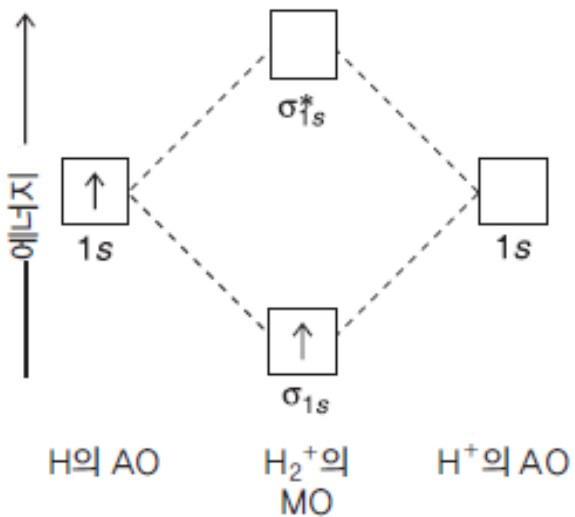
B.  $\text{He}_2$  결합 차수 = 0

**예제 11.3**

**MO 도표를 이용하여 화학종의 안정성 예측하기**

문제: MO 도표를 이용하여  $H_2^+$ 와  $H_2^-$ 의 존재 여부를 예측하고, 이들의 결합차수와 전자배치를 나타내라.

풀이:  $H_2^+$ 는 분자 궤도함수에 하나의 전자가 위치하고,  $H_2^-$ 는 분자 궤도함수에 세 개의 전자가 위치한다.



$H_2^+$  결합 차수  $\frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$ ;

$H_2^+$ 는 존재한다.

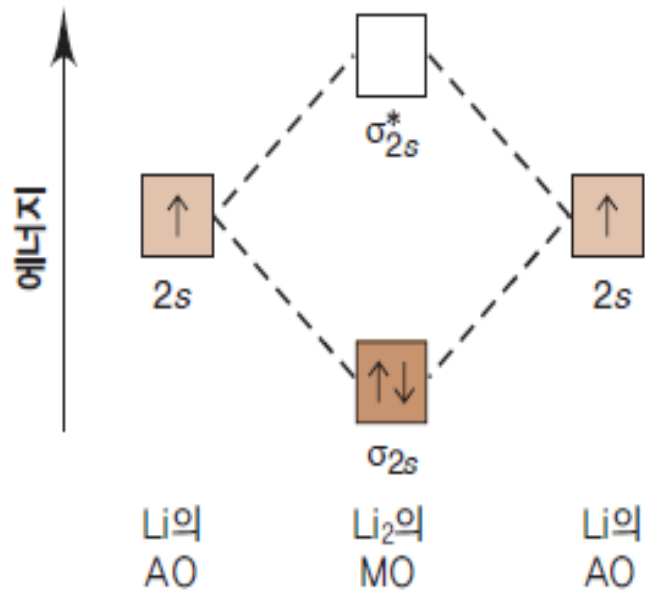
전자 배치  $(\sigma_{1s})^1$ .

$H_2^-$  결합 차수  $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ ;

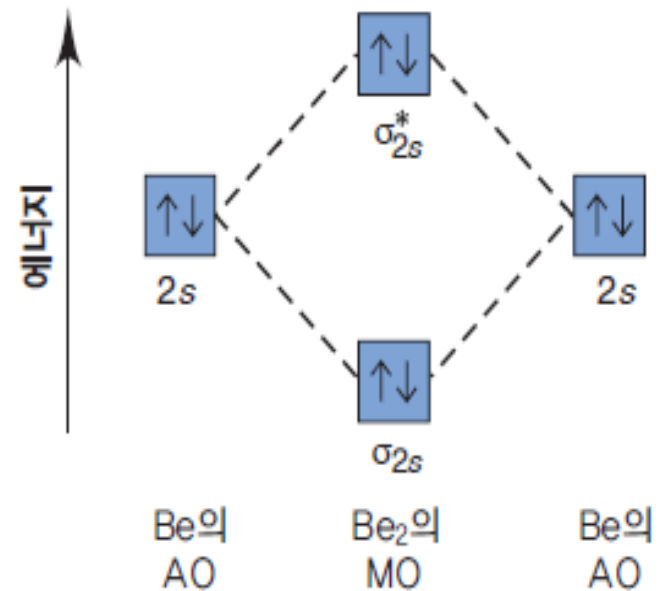
$H_2^-$ 는 존재한다.

전자 배치  $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^1$

그림 11.17 S 블록 동핵 이원자 분자의 결합.



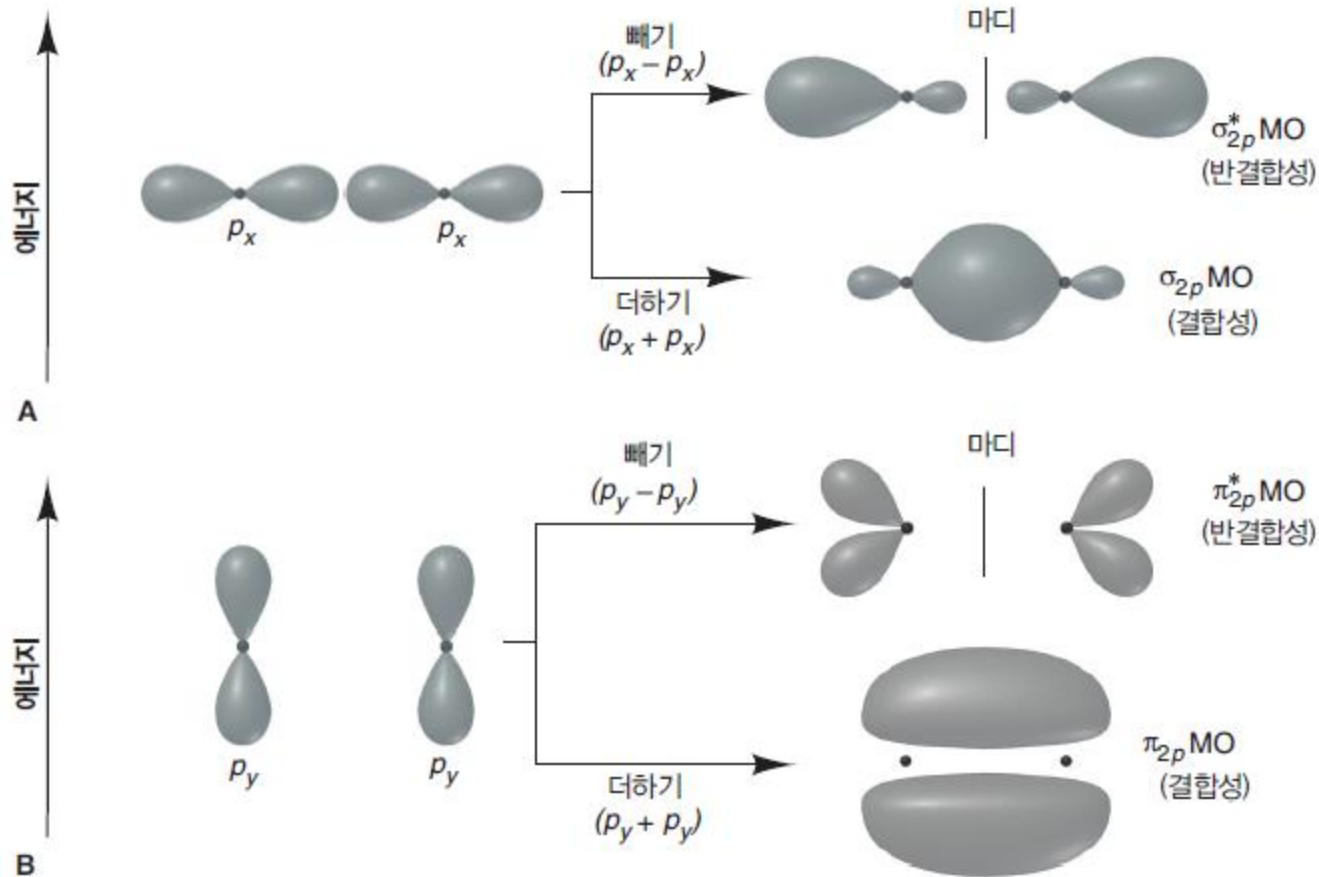
A.  $\text{Li}_2$ 의 결합 차수 = 1



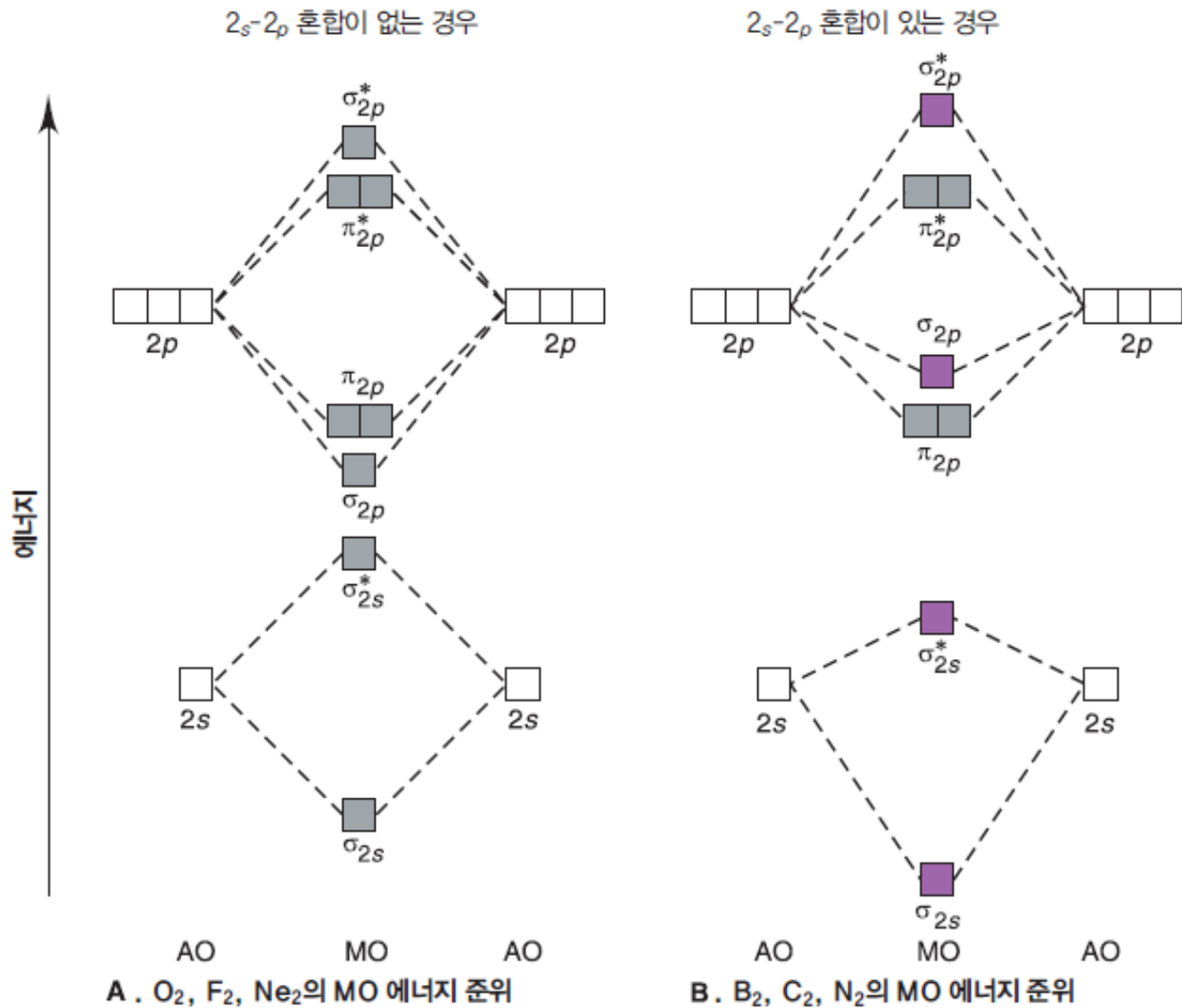
B.  $\text{Be}_2$ 의 결합 차수 = 0

그림 11.18

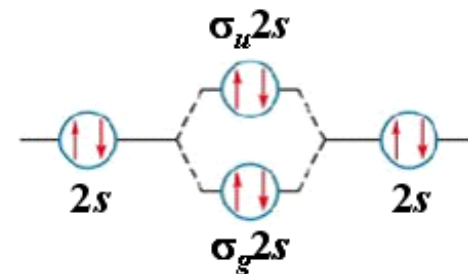
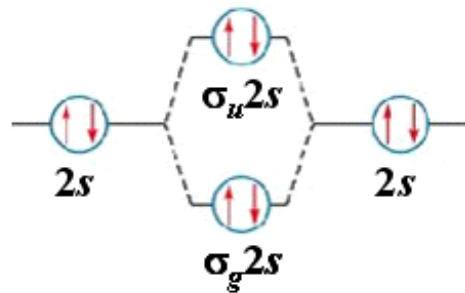
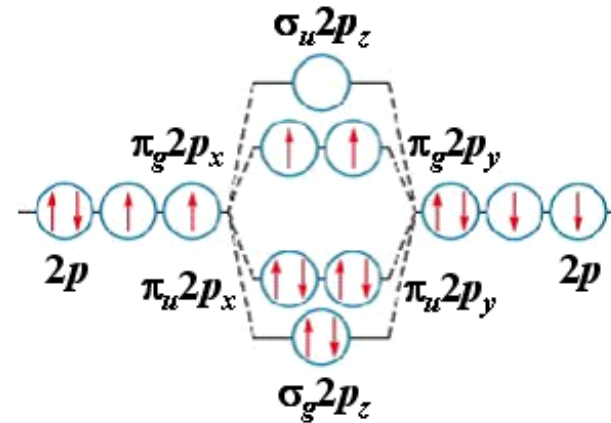
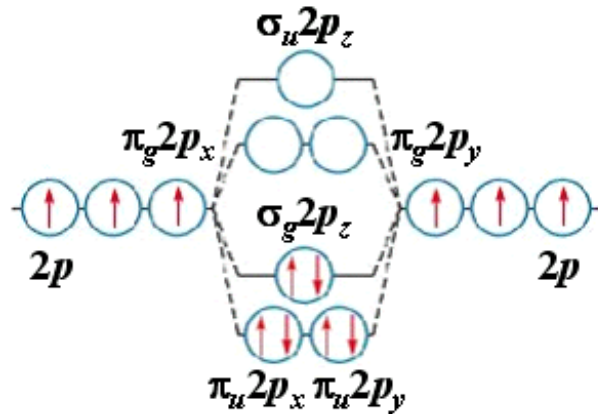
2p 원자 궤도함수의 결합으로부터 형성되는  $\sigma$  MO와  $\pi$  MO의 모양과 에너지.



# 그림 11.19 2주기 동핵 이원자 분자의 상대적인 MO 에너지 준위.



# MO Energy Level Diagram: N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>



N<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>

그림 11.20

$B_2$  에서  $Ne_2$  까지 MO 점유도와 분자의 성질.

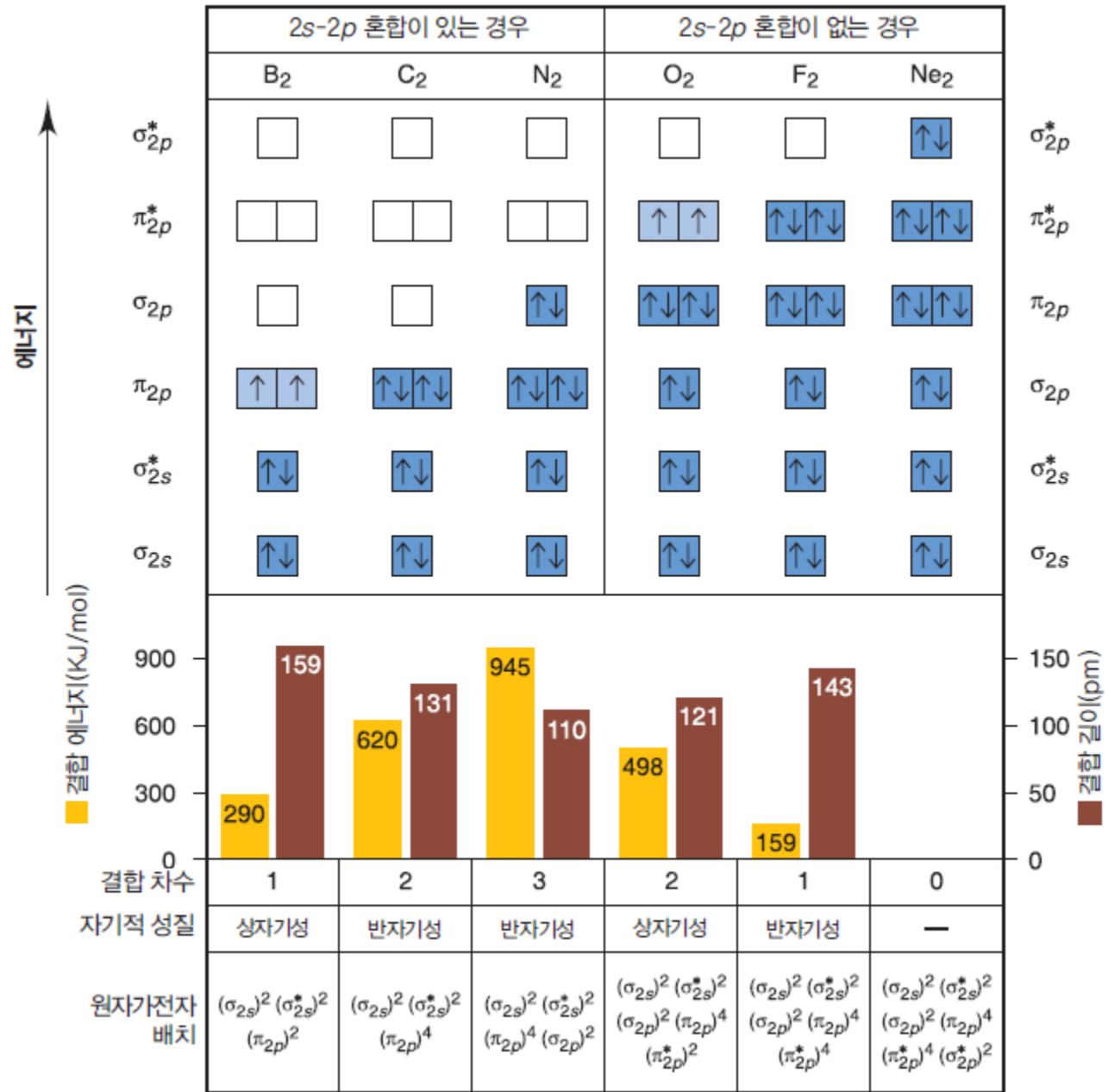




그림 11.21

$O_2$  의 상자기성.



**예제 11.4****MO 이론으로 결합 성질 설명하기**

문제: **MO** 점유도를 나타내는 도표를 이용하여 다음 자료를 설명하여라

	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b>
결합 에너지(kJ/mol)	<b>945</b>	<b>841</b>	<b>498</b>	<b>623</b>
결합 길이(pm)	<b>110</b>	<b>112</b>	<b>121</b>	<b>112</b>

풀이:

결합 차수 계산:

$$\text{N}_2 : \frac{1}{2}(8 - 2) = 3, \text{N}_2^+ : \frac{1}{2}(7 - 2) = 2.5$$

**N<sub>2</sub><sup>+</sup>** 는 결합 전자가 제거되어 결합 차수가 낮아 지기 때문에, **N<sub>2</sub>**보다 **N<sub>2</sub><sup>+</sup>**는 더 길고, 약한 결합을 가진다.

$$\text{O}_2 : \frac{1}{2}(8 - 4) = 2, \text{O}_2^+ : \frac{1}{2}(8 - 3) = 2.5$$

**O<sub>2</sub><sup>+</sup>** 는 비결합 전자가 제거되어 결합 차수가 높아지기 때문에, **O<sub>2</sub>** 보다 **O<sub>2</sub><sup>+</sup>**는 더 짧고, 강한 결합을 가진다.

# 예제 11.4

# MO 이론으로 결합 성질 설명하기

풀이:

