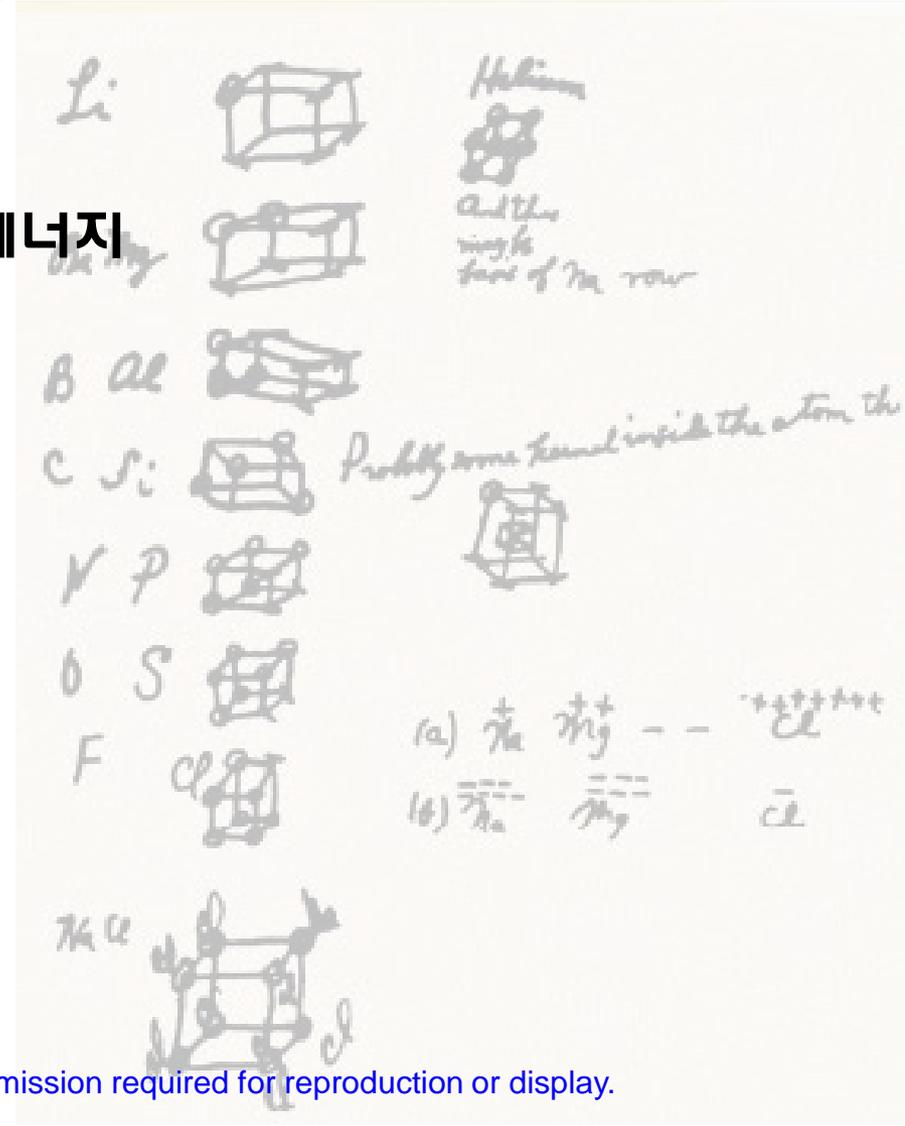


# 제 9 장

# 화학결합 I: 기본개념

- 1.1 루이스 점 기호
- 1.2 이온 결합
- 1.3 이온 결합 화합물의 격자 에너지
- 1.4 공유 결합
- 1.5 전기 음성도
- 1.6 루이스 구조 표기
- 1.7 형식 전하와 루이스 구조
- 1.8 공명의 개념
- 1.9 팔전자 규칙의 예외
- 1.10 결합 엔탈피



# 9.1 루이스 점 기호

루이스 점 기호(Lewis dot symbol): 원소 기호와 원자가 전자 개수에 해당하는 점으로 구성

- 원자는 영족 기체와 같은 전자 배열을 할 때 가장 안정
- 원자의 외각 부분만 접촉하여 화학결합 형성
- 원자가 전자: 화학결합에 참여하는 전자
- 전이금속, 란타넘족, 악티늄족 원소들은 루이스 점 기호를 그릴 수 없다.

원자가 전자(Valence electrons): 원자의 가장 바깥 궤도함수의 전자.  
화학 결합에서 중요한 역할

주족 원소의 원자가 전자수는 원소가 속한 족의 번호와 같다

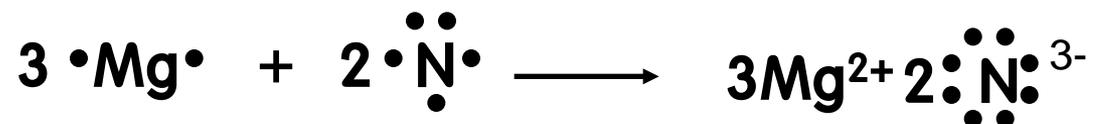
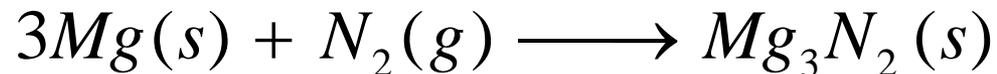
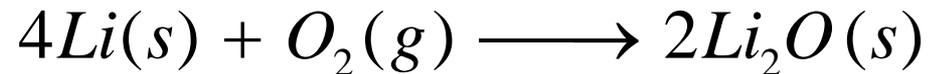
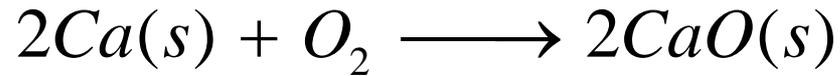
족	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
원자가 전자수	1	2	3	4	5	6	7

# 주족 원소와 비활성 기체에 대한 루이스 점 기호

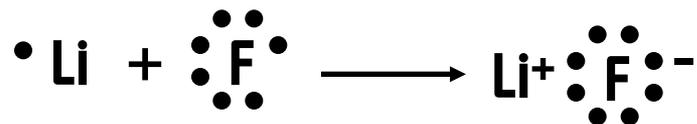
1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A	
·H																		He:
·Li	·Be·											·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	:Ne:	
·Na	·Mg·	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9	10	11 1B	12 2B	·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	:Ar:	
·K	·Ca·											·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	:Br·	:Kr:	
·Rb	·Sr·											·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	:I·	:Xe:	
·Cs	·Ba·											·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	:At·	:Rn:	
·Fr	·Ra·																	

쌍을 이루고 있지 않는 점의 수는  
 화합물에서 원자가 결합할 수 있는 공유결합의 수와 일치





# 9.3 이온 결합 화합물의 격자 에너지



이온화 에너지



전자 친화도



이온화 에너지와 전자 친화도는 기체 상태에서 일어나는 과정에 대해 정의  
하지만 모든 이온결합 화합물은 1atm, 25°C 고체 상태로 존재

# 격자 에너지

격자 에너지(Lattice energy,  $U$ ) : 고체 이온 결합 화합물 1 mol을 기체 상태의 이온으로 만드는 데 필요한 에너지

$$E = k \frac{Q_+ Q_-}{r}$$

$E$  : 포텐셜 에너지

$Q_+$  : 양이온의 전하

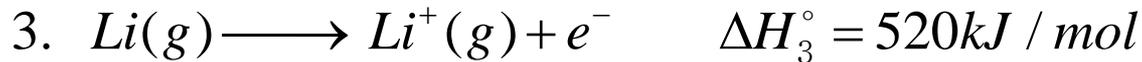
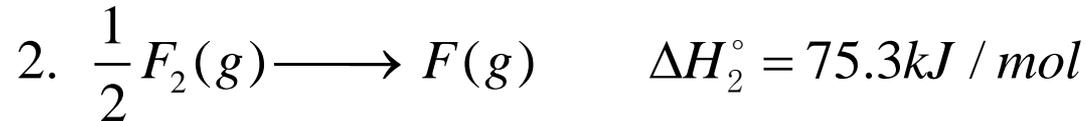
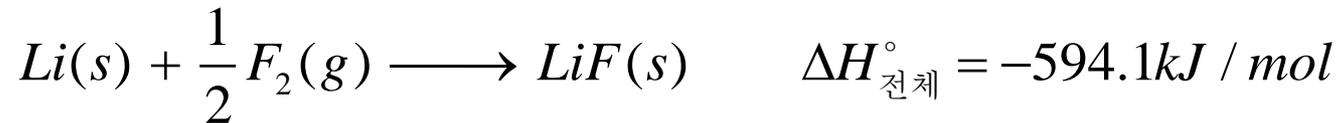
$Q_-$  : 음이온의 전하

$r$  : 이온 사이의 거리

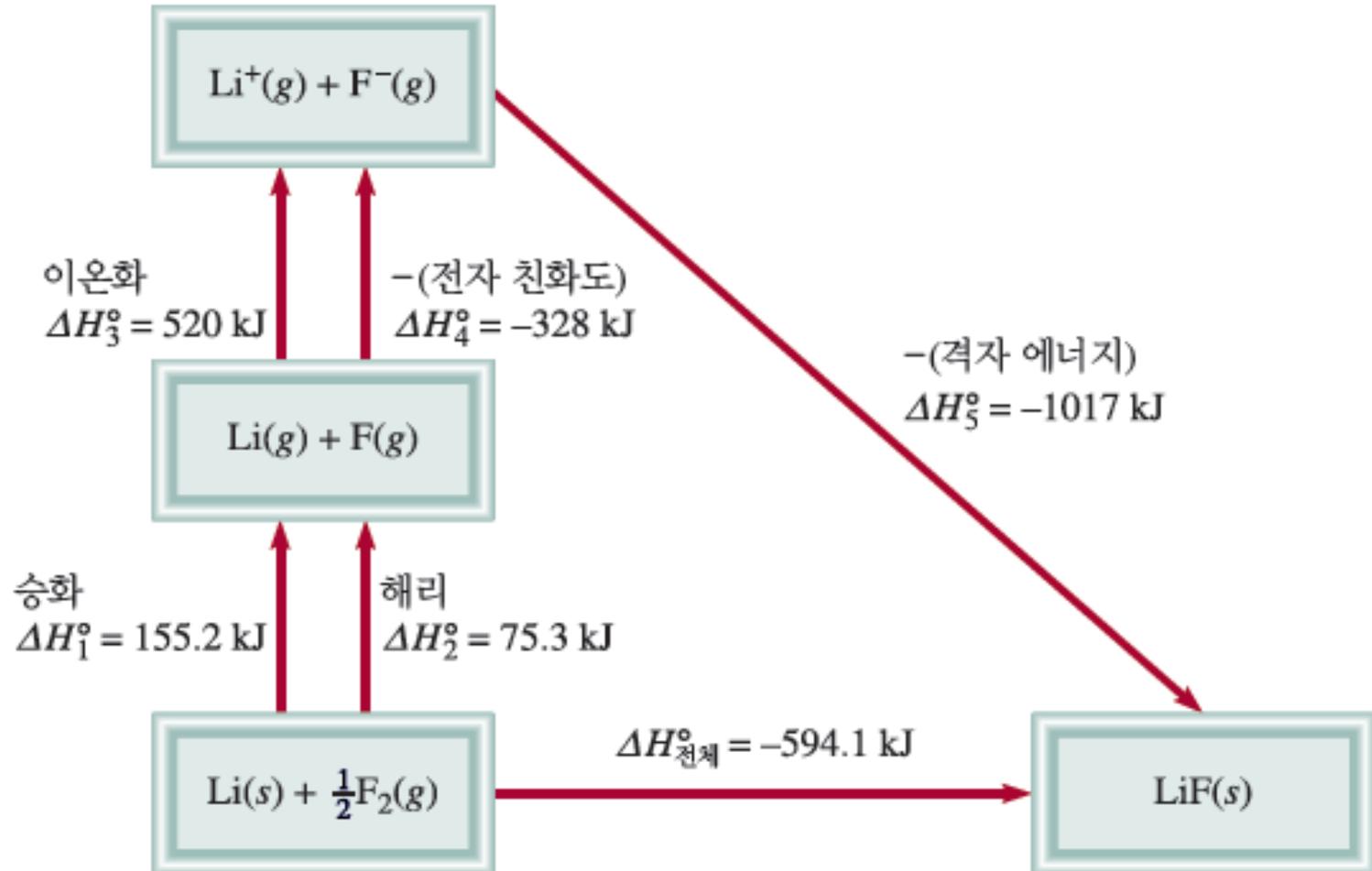
**$Q$  증가,  $r$  감소 시  
격자 에너지는 증가**

# 본-하버 순환(Born-Haber cycle)

이온 결합 화합물의 격자에너지를 헤스의 법칙을 이용하여 구하는 방법



# LiF 고체 1 mol의 생성에 대한 본-하버 순환



**표 9.1**    몇 가지 알칼리 금속과 알칼리 토금속의 할로젠화물 및 산화물의 격자 에너지와 녹는점

화합물	격자 에너지(kJ/mol)	녹는점(°C)
LiF	1017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl <sub>2</sub>	2527	714
Na <sub>2</sub> O	2570	승화*
MgO	3890	2800

\*Na<sub>2</sub>O는 1275°C에서 승화한다.

# 격자 에너지와 이온 결합 화합물

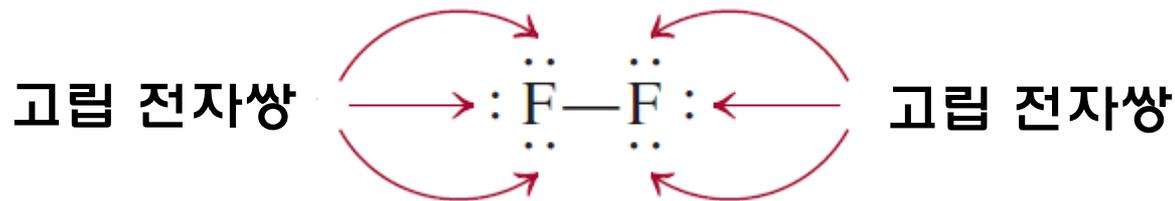
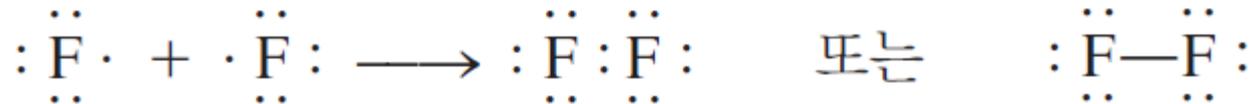
- 격자 에너지는 이온 결합 화합물의 안정성의 척도
- 이온화 에너지:  $IE1 < IE2$ 
  - Mg  $IE1$ : 738kJ/mol,  $IE2$ : 1450kJ/mol
- 왜 염화 마그네슘은  $MgCl$ 이 아닌  $MgCl_2$  일까?
  - 만약 Mg가 +1가 양이온 일 경우
  - $MgCl$ 의 격자에너지가  $NaCl$ 과 비슷하다고 가정하고 엔탈피의 변화를 구하면, 큰 격자에너지가  $MgCl_2$ 를 안정화 시킴
  - $NaCl_2$ 보다  $NaCl$ 이 안정한 이유도 설명가능
  - 산소 원자의 음이온이 -2가인 이유도 알 수 있음

# 9.4 공유 결합

공유 결합(covalent bond) :

두 원자가 전자 두 개 또는 그 이상을 공유하는 결합

**루이스구조:** 공유전자쌍들을 두 원자 사이에 선이나 짝지은 점들로 표기하며, 고립 전자쌍들은 각 원자에 짝지은 점들로 나타낸 것

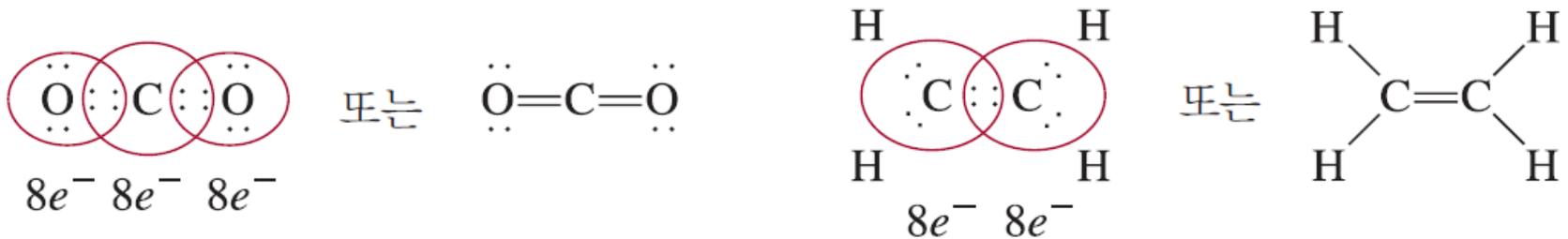


## 팔전자 규칙(Octet rule)

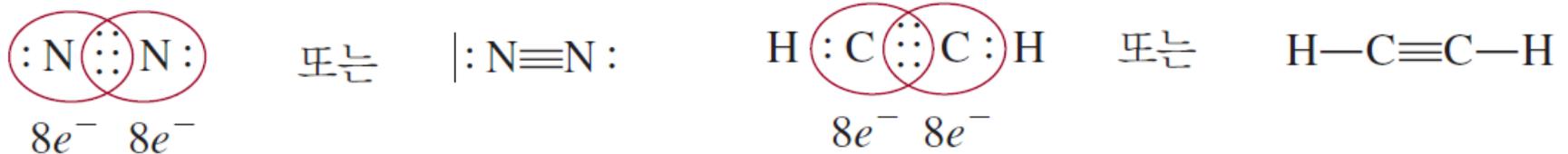
단일 결합(Single bond) : 두 원자가 한 개의 전자쌍을 공유



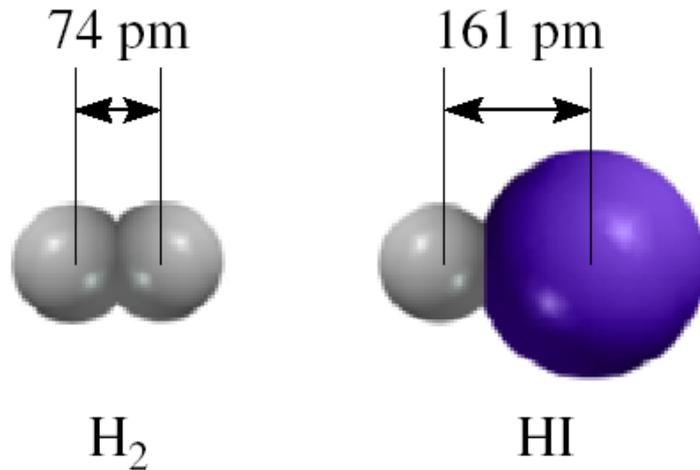
이중 결합(Double bond) : 두 원자가 두 개의 전자쌍을 공유



삼중 결합(Triple bond) : 두 원자가 세 개의 전자쌍을 공유



# 공유 결합 길이



**표 9.2** 몇 가지 일반적인 단일, 이중, 삼중 결합에 대한 평균 결합 길이

결합 형태	결합 길이(pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

결합 길이

삼중 결합 < 이중 결합 < 단일 결합

# 이온결합 vs 공유결합 화합물

- 공유결합화합물

- 분자 내에서 원자들을 묶는 힘
- 분자 간에 작용하는 분자간 힘: 약함
- 대부분 물에 잘 녹지 않는다. 비전해질
- 기체, 액체와 녹는점이 낮은 고체

- 이온결합 화합물

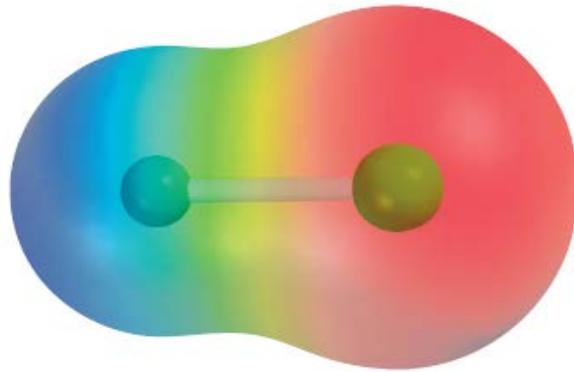
- 이온들을 결합하는 정전기적 인력: 강함
- 많은 화합물이 물에 잘 녹는다. 전해질
- 고체이며 녹는점이 높다.

**표 9.3 이온 결합 화합물과 공유 결합 화합물의 몇 가지 일반적 성질 비교**

성질	NaCl	CCl <sub>4</sub>
외관	백색 고체	무색 액체
녹는점(°C)	801	-23
몰 용융열* (kJ/mol)	30.2	2.5
끓는점(°C)	1413	76.5
몰 증발열* (kJ/mol)	600	30
밀도(g/cm <sup>3</sup> )	2.17	1.59
물에 대한 용해도	높음	매우 낮음
전기 전도도		
고체	나쁨	나쁨
액체	좋음	나쁨

\*몰 용융열과 몰 증발열은 각각 고체 1 mol을 녹이는 데 필요한 열과 액체 1 mol을 증발시키는 데 필요한 열의 양이다.

# 9.5 전기 음성도



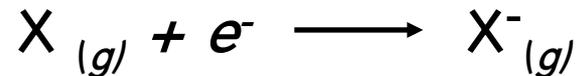
HF 분자의 정전기  
전위 지도

극성 공유 결합을 형성 <-> 비극성 공유결합

## 전기음성도(Electronegativity) : 추정치

- 화학 결합에서 전자들을 끌어당길 수 있는 원소의 성질
- Linus Pauling이 고안한 개념
- 같은 주기에서 오른쪽으로 갈수록 증가, 같은 족에서 주기가 증가할수록 감소 (전이금속은 규칙에서 벗어남)
- 전기음성도 차이가 크면 이온결합 형성: 대략 2.0이상

전자 친화도 – 측정 가능, Cl이 최대



전기음성도 – 상대적, F가 최대

# 대표적인 원소들의 전기음성도

## 전기음성도 증가

전기음성도 증가

1A																		8A
H 2.1	2A												3A	4A	5A	6A	7A	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0		
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6	
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2		
Fr 0.7	Ra 0.9																	

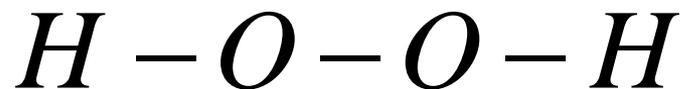
녹색: 금속  
 파란색: 비금속  
 회색: 준금속

# 전기 음성도와 산화수

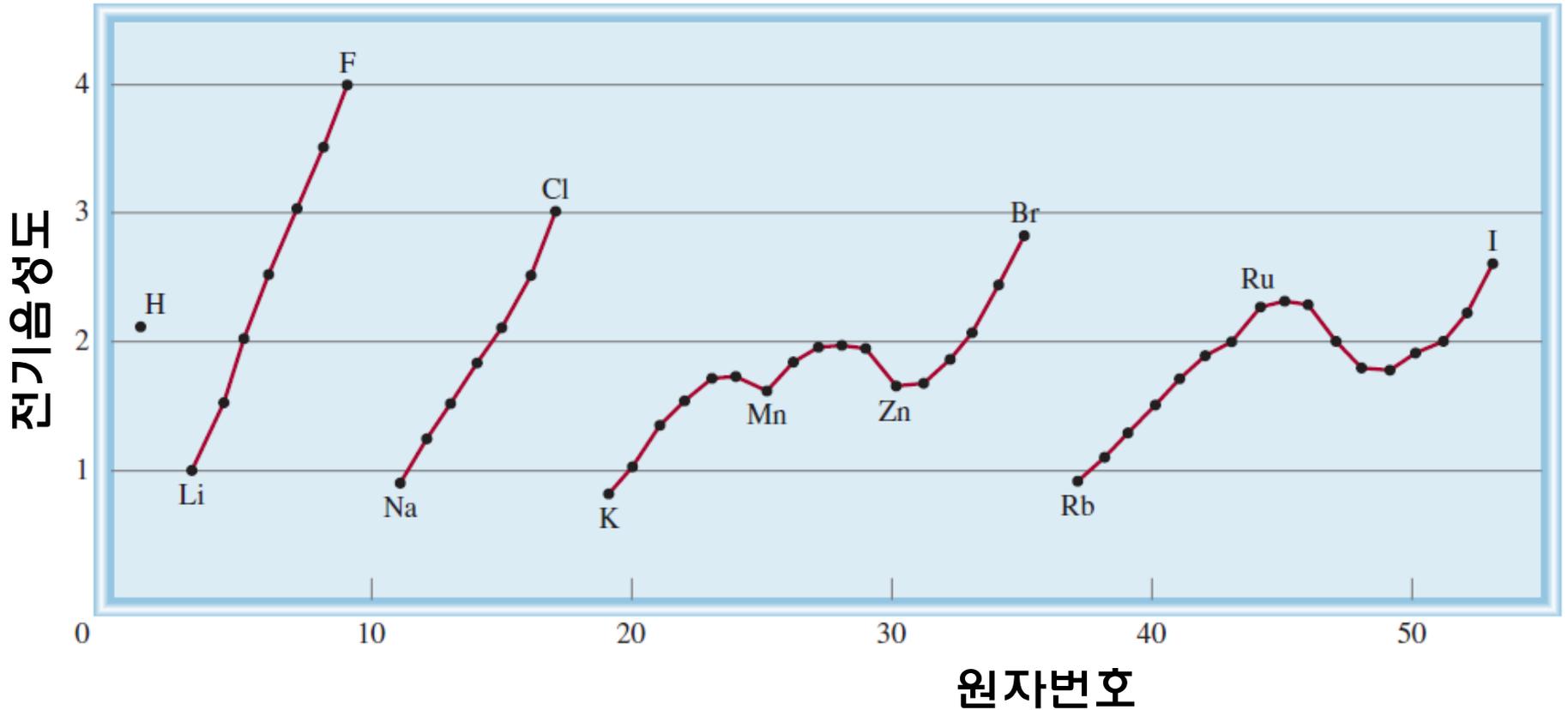
- 분자 내에서 전기음성도가 더 큰 원소로 전자들이 완전히 전이



- 전기음성도가 같을 시엔 전자의 이동이 없음

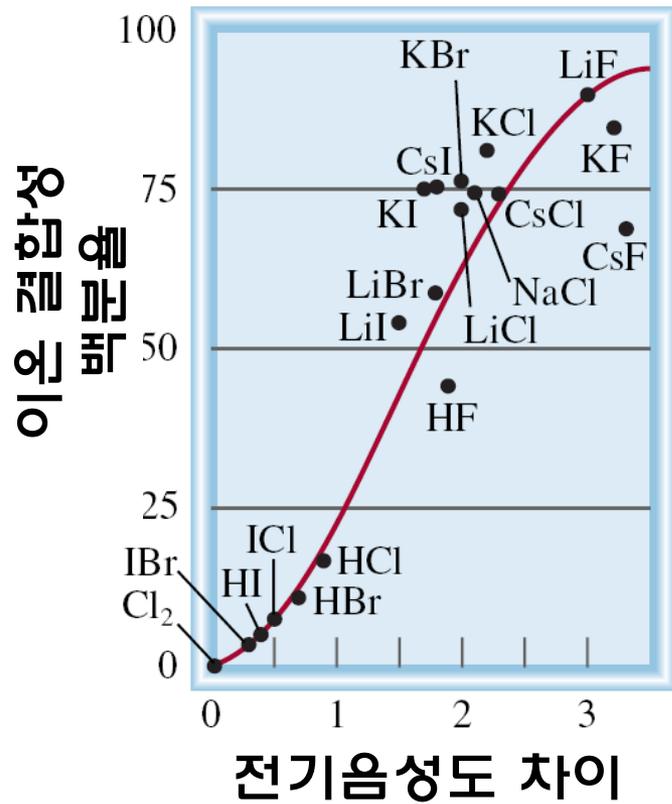


# 원자 번호에 따른 전기음성도 변화



전기음성도: 할로젠이 최고. 알칼리 금속이 최저.

# 이온 결합성 백분율과 전기음성도 차이 사이의 관계



차이

0

$\geq 2$

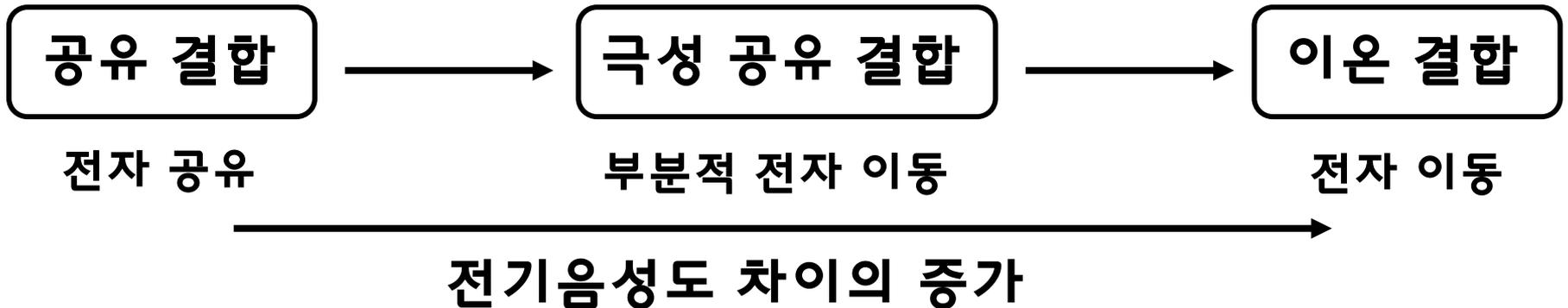
$0 < \text{and} < 2$

결합 형태

공유 결합

이온 결합

극성 공유 결합

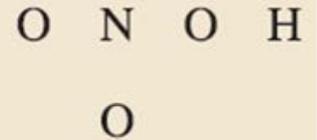


# 9.6 루이스 구조 표기 방법

## 1. 원자를 위치에 따라 배열

결합하고 있는 원자들이 이웃에 위치하도록 화합물의 골격 구조를 쓴다. 전기음성도가 작은 원자는 중심에 놓고 H와 F는 말단에 위치시킨다.

질산(HNO<sub>3</sub>)



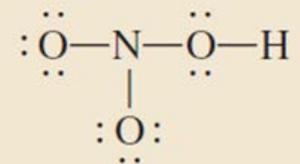
## 2. 원자가 전자수 세기

전체 원자가 전자의 수를 센다. 음전하에는 음전하의 수를 더하고, 양전하에서는 양전하의 수를 뺀다.

$$5 + (3 \times 6) + 1 = 24$$

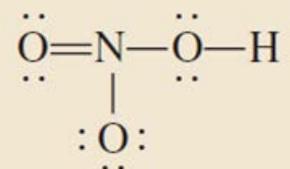
## 3. 결합과 전자쌍 그리기

중심원자와 각 주위 원자 사이에 단일 공유결합을 그린다. 말단 원자부터 팔전자 규칙을 이용하여 루이스 점 기호를 그린다.



## 4. 중심원자의 팔전자 규칙 만들기

말단 원자의 고립 전자쌍을 이용하여 이중 결합, 삼중 결합을 형성한다.



# 9.7 형식 전하와 루이스 구조

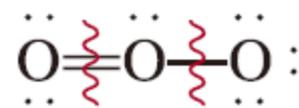
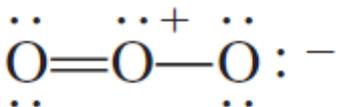
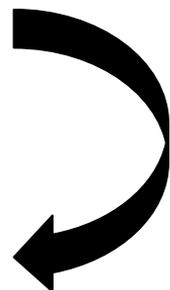
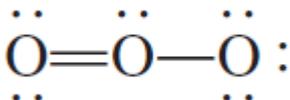
형식 전하(formal charge):

독립된 원자의 원자가전자 수로부터

루이스 구조식에서 그 원자에 할당된 전자수를 뺀 값

분자: 형식전하 합 0

이온: 형식전하 합은 이온의 전하와 같음

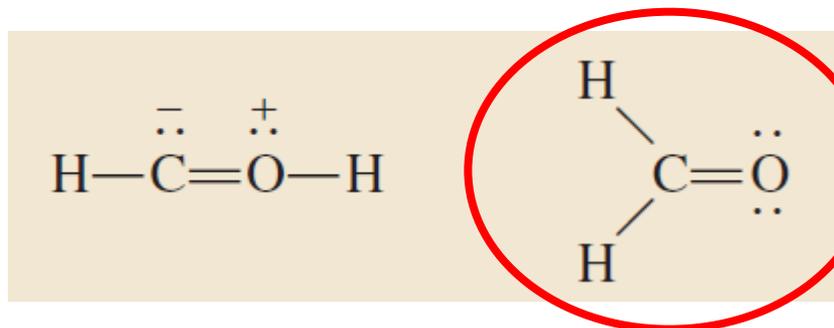


최외각 전자	6	6	6
원자에 배당된 전자	6	5	7
차이 (형식전하)	0	+1	-1

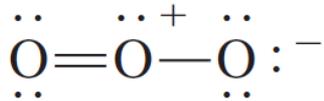
# 루이스 구조의 선택 기준

1. 중성 분자에서는 형식 전하가 없는 루이스 구조식이 형식 전하를 갖는 구조식 보다 더 좋다.
2. 큰 형식 전하(+2, +3, -2, -3)를 갖는 루이스 구조는 작은 형식 전하를 갖는 구조보다 좋지 못하다.
3. 비슷한 형식 전하 분포를 갖는 루이스 구조식 중에서 가장 합당한 구조는 전기음성도가 더 큰 원자가 음의 형식 전하를 갖는 것이다.

CH<sub>2</sub>O의 가장 적합한 루이스 구조는?



# 9.8 공명의 개념



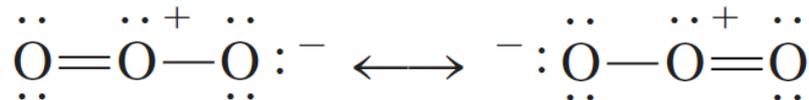
O-O 단일결합: 148pm

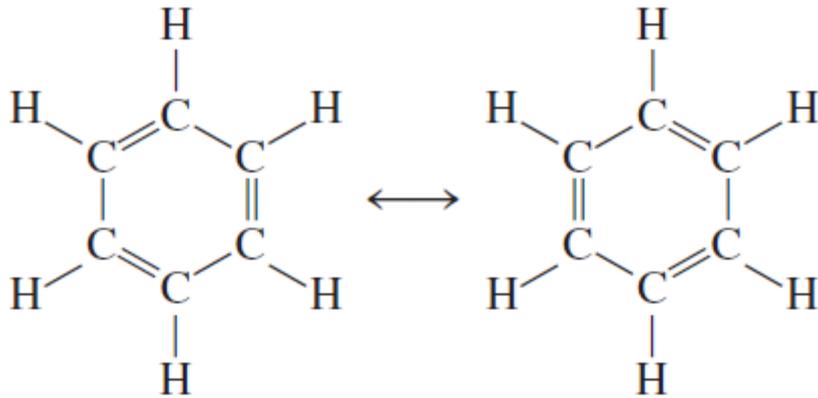
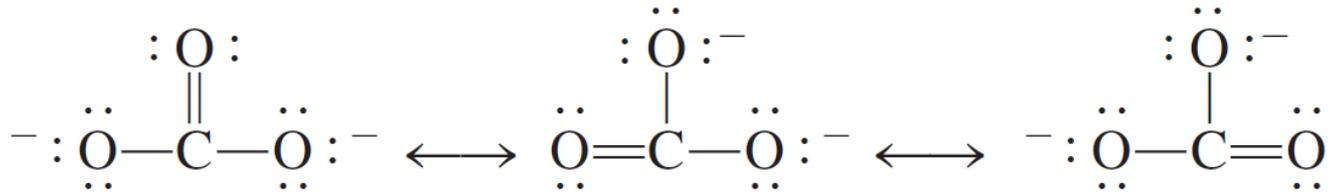
O=O 이중결합: 121pm

오존 실제 결합 128pm

공명 구조(*resonance structure*) :

- 단일 분자를 하나의 루이스 구조만으로는 정확히 묘사할 수 없을 때 두 개 이상의 가능한 루이스 구조로 나타낸 구조.
- 두 구조가 빠르게 바뀌는 것이 아님





C-C 단일결합: 154pm

C=C 이중결합: 133pm

벤젠 실제 결합 140pm

# 9.9 팔전자 규칙의 예외

## [예외]

### 1. 불완전한 팔전자계

중심 원자 주위의 전자 수가 8개 보다 적다.

### 2. 원자가 전자 수가 홀수 일 때

홀 수 전자는 짝을 지을 수 없다.

### 3. 원자의 전자가 8개 초과

3주기 원소부터는 8개를 초과할 수 있다.

# 1. 불완전한 팔전자계

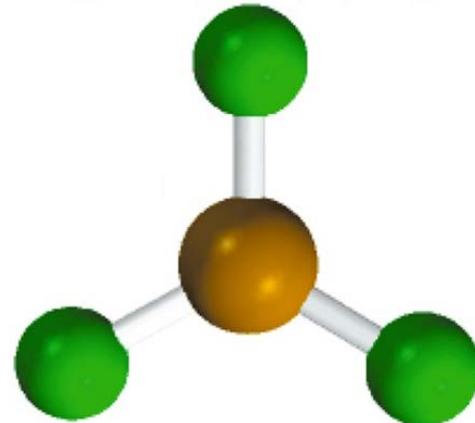
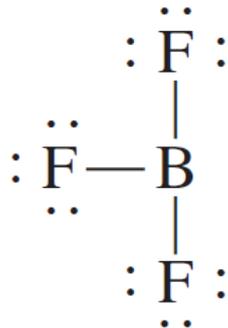
2A족  $\text{BeH}_2$  기체 상태에서 독립된 분자로 존재



3A족 원소들은 8개보다 적은 수의 전자로 둘러싸인 화합물 형성하려는 경향

$\text{BF}_3$ 의 공명구조로 8전자 규칙 만족 (B-F 결합길이)

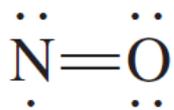
$\text{BF}_3$ 는  $\text{NH}_3$ 와 배위결합 형성



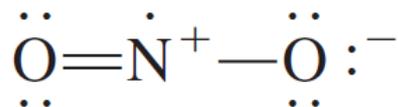
## 홀수 전자 분자

- 라디칼(radical) 이라고 부른다.
- 반응성이 크다.

NO<sub>2</sub> 분자가 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형성



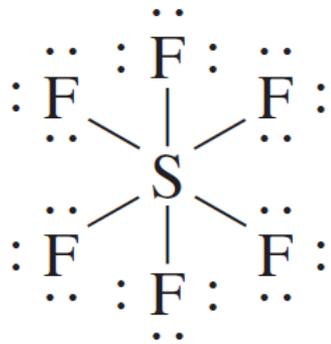
NO



NO<sub>2</sub>

## 확장된 팔전자계

- 2주기 원소의 최대 전자수는 8개 초과 불가능
- 3주기부터는 d궤도함수를 이용하여 8개 초과 가능



3s 궤도함수: 1개  
3p 궤도함수: 3개  
3d 궤도함수 2개



# 9.10 결합 엔탈피

결합 엔탈피(*bond enthalpy*) :

기체 분자 1mole에서 특정 결합을 끊을 때 필요한 엔탈피 변화량

결합 엔탈피



결합 엔탈피

단일 결합 < 이중 결합 < 삼중 결합

## 다원자 분자 속의 결합에 대한 평균 결합 엔탈피



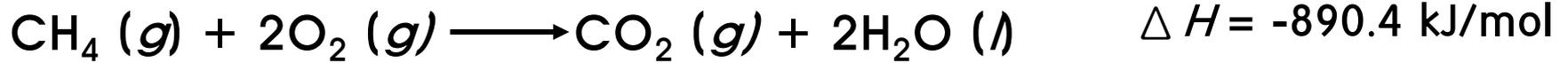
$$\text{평균 OH 결합 엔탈피} = \frac{502 + 427 + \dots}{N} = 460 \text{ kJ}$$

표 9.4

이원자 분자에 대한 결합 엔탈피\*와 다원자 분자내 결합에 대한 평균 결합 엔탈피

결합	결합 엔탈피(kJ mol)	결합	결합 엔탈피(kJ/mol)
H—H	436.4	C—I	240
H—N	393	C—P	263
H—O	460	C—S	255
H—S	368	C=S	477
H—P	326	N—N	193
H—F	568.2	N=N	418
H—Cl	431.9	N≡N	941.4
H—Br	366.1	N—O	176
H—I	298.3	N=O	607
C—H	414	O—O	142
C—C	347	O=O	498.7
C=C	620	O—P	502
C≡C	812	O=S	469
C—N	276	P—P	197
C=N	615	P=P	489
C≡N	891	S—S	268
C—O	351	S=S	352
C=O <sup>†</sup>	745	F—F	156.9
C≡O	1076.5	Cl—Cl	242.7
C—F	450	Br—Br	192.5
C—Cl	338	I—I	151.0
C—Br	276		

# 반응 엔탈피 추정하기



- 평균 결합엔탈피를 이용하여 추정가능

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \text{BE}(\text{반응물}) - \sum \text{BE}(\text{생성물}) \\ &= \text{투입된 전체 에너지} - \text{방출한 전체 에너지} \end{aligned}$$

## 결합 엔탈피 변화

