

General Chemistry I

제9장. 화학 결합 I: 기본 개념 Chemical Bonding I: Basic Concepts

1

9.1 루이스 점 기호

- 루이스 점 기호(Lewis dot symbol)는 원소 기호와 원자가 전자 개수에 해당하는 점으로 이루어짐

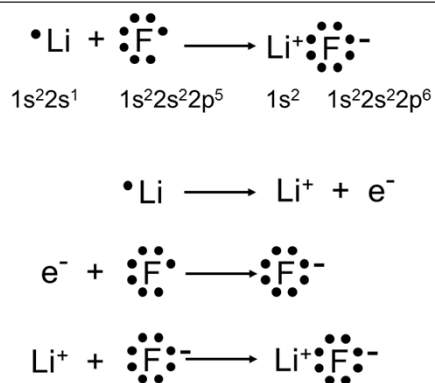
주족 원소와 비활성 기체에 대한 루이스 점 기호

1 1A																	18 8A						
•H	2 2A																	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	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 •						8B						•Ga •	•Ge •	•As •	•Se •	•Br •	•Kr •					
•Rb	•Sr •											•In •	•Sn •	•Sb •	•Te •	•I •	•Xe •						
•Cs	•Ba •											•Tl •	•Pb •	•Bi •	•Po •	•At •	•Rn •						
•Fr	•Ra •																						

2

9.2 이온 결합

- 이온 결합(Ionic bond) : 음이온과 양이온 사이의 정전기적 인력에 의한 결합. 전자를 잃기 쉬운 원자(금속)와 큰 전자 친화력을 가진 원자(비금속)가 반응하여 이온성 물질 형성



- 공유 결합 (covalent bonding) : 두 원자핵이 전자를 공유함으로써 이루어진 결합.

3

9.3 이온 결합 화합물의 격자 에너지

- 격자 에너지(Lattice energy, U) : 고체 이온 결합 화합물 1mol을 기체 상태의 이온으로 만드는 데 필요한 에너지. 분리된 기체 이온들이 이온성 고체를 형성하기 위해 밀착될 때 방출되는 에너지. 발열 과정이면 음의 값.
- 반대로 하전된 이온들이 뭉쳐서 형성된 이온 고체는 원래의 원소들보다 낮은 에너지를 갖음. 고체 상태에서 얼마나 강하게 이온들이 서로를 끌어당기고 있는지는 격자에너지로 나타낸다.

	화합물	격자 에너지 (kJ/mol)	
E : 포텐셜 에너지	MgF_2	2957	$Q: +2, -1$
Q_+ : 양이온의 전하	MgO	3938	$Q: +2, -2$
Q_- : 음이온의 전하	LiF	1036	$r\text{F}^- < r\text{Cl}^-$
r : 이온 사이의 거리	LiCl	853	

Q 증가, r 감소 시 격자 에너지는 증가

4

본-하버 순환(Born-Haber cycle)

- 이온 결합 화합물이 몇 단계를 거쳐 만들어진다고 가정 → 이온 결합 화합물의 격자 에너지를 간접적으로 계산가능
- 이 방법을 본-하버 순환(**Born-Haber cycle**)이라고 하며, 이온 결합 화합물의 격자 에너지와 이온화 에너지, 전자 친화도, 그리고 원자나 분자의 여러 성질들과의 관계를 나타냄.
- 본-하버 순환은 헤스의 법칙에 기초함

5

고체 플루오린화 리튬이 그들 원소로부터 형성되는 과정을 보면,

$\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$ 전체 단계를 여러 단계들로 나누어 생각할 수 있다.

1단계 고체 리튬의 승화. $\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}(g)$ $\text{Li}(s)$ 의 승화 엔탈피는 161 kJ/mol

2단계 기체 상태 Li^+ 이온으로 리튬 원자의 이온화.

$\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + e^-$ 리튬의 일차 이온화 에너지: 520 kJ/mol

3단계 플루오린 분자의 해리. $\frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{F}(g)$

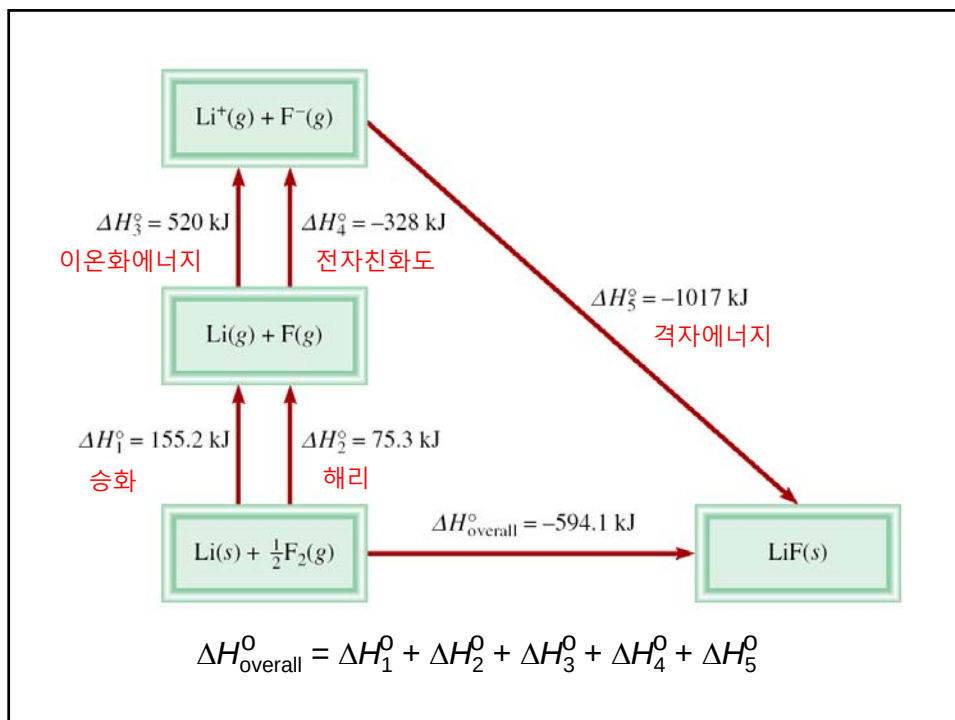
F—F 결합을 끊는 데 필요한 에너지는 154 kJ/mol, 필요한 에너지는 (154 kJ)/2, 즉 77 kJ

4단계 기체 상태의 플루오린 원자로부터 F^- 이온의 형성.

$\text{F}(g) + e^- \longrightarrow \text{F}^-(g)$ 플루오린의 전자 친화도: -328 kJ/mol

5단계 기체 상태의 Li^+ 와 F^- 이온으로부터 고체 플루오린화 리튬의 형성.

$\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$ LiF의 격자 에너지: -1047 kJ/mol

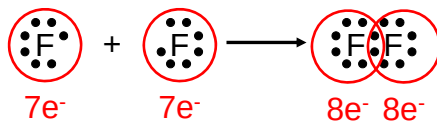


격자 에너지와 이온 결합 화합물의 화학식

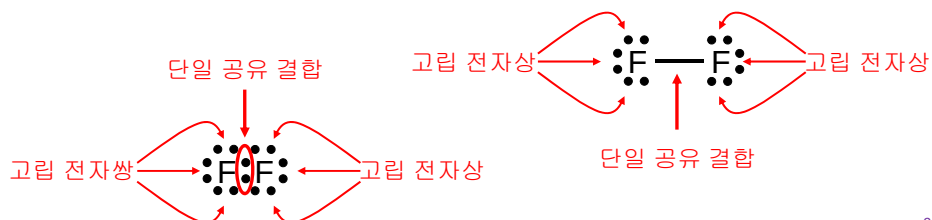
- 격자 에너지는 이온 결합 화합물의 안정성의 척도 → 그 값은 이들 화합물의 화학식을 설명하는 데에도 도움
- MgCl_2 : Mg의 1차 이온화 에너지 = 738 kJ/mol, 2차 이온화 에너지는 1450 kJ/mol → 에너지 관점에서 볼 때, MgCl 이 유리. but, MgCl이 아닌 MgCl_2 인 이유는? → 고체 화합물을 형성할 때 얻어지는 안정화 에너지 (격자에너지)가 두 개의 전자를 제거하는 데 필요한 에너지(738 kJ/mol + 1450 kJ/mol = 2188 kJ/mol) 보다 큰 값이다.
- 고체 이온 화합물의 구조와 조성을 결정하는 것은 전하수가 높은 이온이 형성될 때 필요한 에너지와, 전하수가 높은 이온이 고체를 형성할 때 방출되는 에너지의 상호 관계.

9.4 공유 결합

- 공유 결합(covalent bond) : 두 원자가 전자 두 개 또는 그 이상을 공유하는 결합
- 두 개의 원자가 전자들을 왜 공유하는가?

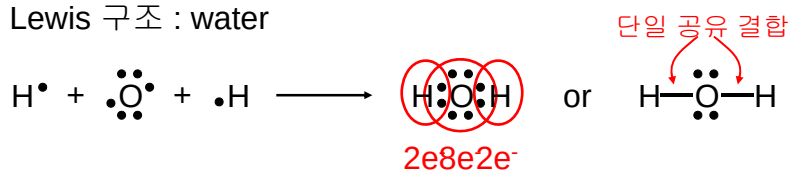


Lewis 구조 : F_2

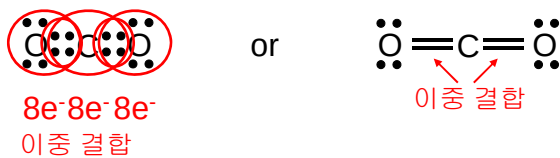


9

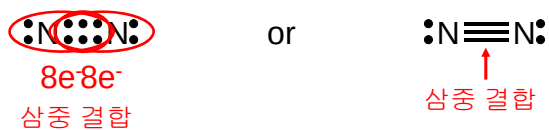
Lewis 구조 : water



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



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



공유 결합 길이

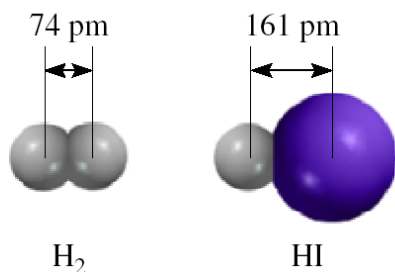


표 9.2

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

11

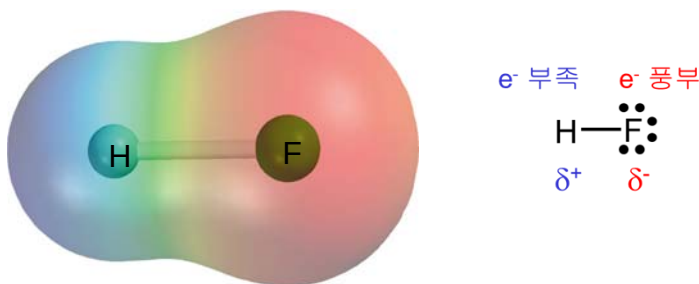
표 9.3

이온 결합 화합물과 공유 결합 화합물에 대한 몇 가지 일반적인 성질의 비교

성질	NaCl	CCl ₄
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 ³)	2.17	1.59
물에 대한 용해도	높음	매우 낮음
전기 전도도		
고체	나쁨	나쁨
액체	중음	나쁨

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

- **극성 공유 결합** (polar covalent bonding):
- 두 원자핵이 전자를 **불균등하게 공유함**으로써 이루어진 결합.
예: HF, H₂O
- ∴ F 원자가 H 원자 보다 공유 전자에 대해 강한 인력
(F 원자가 H 원자 보다 **전기음성도**가 더 큼): 두 개의 원자들 중에 하나의 원자 주위에 전자의 밀도가 상대적으로 큰 공유 결합



13

- **전기음성도(Electronegativity)** : 화학 결합에서 전자들을 끌어당길 수 있는 원소의 성질 (분자에서 공유 전자들을 자기 쪽으로 끌어당기는 원소의 능력)

$$\text{H—X 결합 에너지 예측값} = \frac{\text{H—H 결합 에너지} + \text{X—X 결합 에너지}}{2}$$

실제 (측정값)과 예측되는 결합에너지의 차이 (Δ)는

$$\Delta = (\text{H—X})_{\text{측정값}} - (\text{H—X})_{\text{예측값}}$$

H와 X가 동일한 전기음성도 갖는다면 $\Delta = 0$.

X가 H보다 더 큰 전기음성도 갖는다면 $\Delta > 0$.

∴ 공유 전자는 X원자에 더 가깝게 존재.

→ 결합의 이온성 증가.

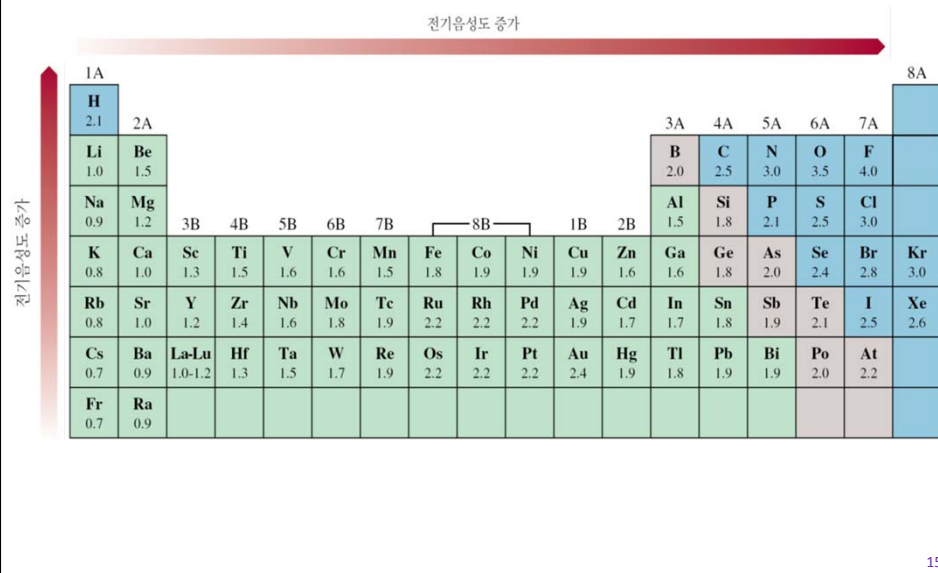
→ 부분적으로 하전된 H와 X사이의 인력은 더 큰 결합 강도 유발.

⇒ X와 H의 상대적 전기음성도는 Δ 값으로부터 정할 수 있다.

(Pauling, Pauling scale)

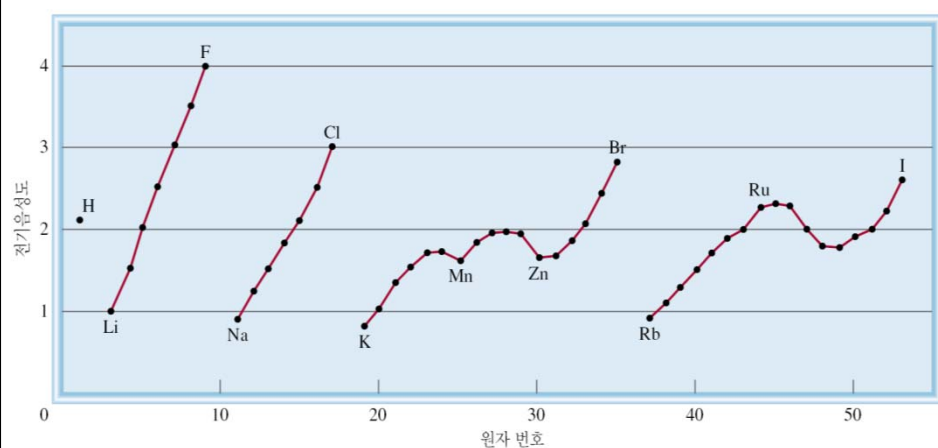
14

대표적인 원소들의 전기음성도



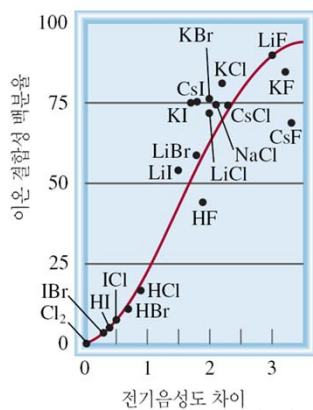
15

원자 번호에 따른 전기음성도 변화



16

이온 결합성 백분율과 전기음성도 차이 사이의 관계



차이	결합 형태
0	공유 결합
≥ 2	이온 결합
$0 < \text{and} < 2$	극성 공유 결합

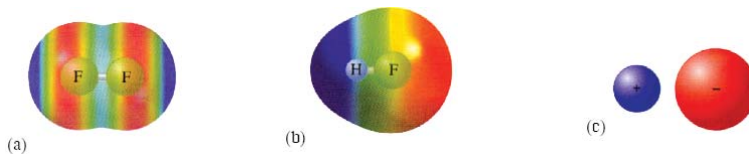
전기음성도 차이의 증가

공유 결합 → 극성 공유 결합 → 이온 결합
 전자 공유 → 부분적 전자 이동 → 전자 이동

17

공유 결합의 부분적 이온성

세 개의 가능한 결합 종류. (a) 동일한 원소 간의 공유 결합. (b) 이온성과 공유성을 동시에 가진 극성 공유 결합. (c) 공유된 전자가 없는 이온 결합.



이온 결합과 극성 공유 결합의 차이를 얼마나 잘 구별할 수 있을까?

독립적인 원자쌍들 사이의 **완전한 이온 결합은 거의 없다.**

완전한 이온인 $X^+ Y^-$ 에 대한 쌍극자 모멘트 계산값과

$X-Y$ 형의 분자들에 대한 쌍극자 모멘트 측정값을 비교하여 이온성 백분율을 계산.

$$\text{결합의 이온성 백분율} = \frac{X-Y \text{의 측정 쌍극자 모멘트}}{X^+Y^- \text{의 계산 쌍극자 모멘트}} \times 100\%$$

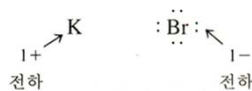
편재된 전자 모형 (localized electron (LE) model)

- 분자 내의 원자들은 결합된 원자들 간에 원자 궤도 함수 들을 사용하여 전자쌍을 공유함으로써 결합을 형성.
- 분자 내 전자쌍은 특정 원자 또는 두 원자들 사이의 공간에 편재되어 있다고 가정.
- 특정 원자에 편재되어 있는 이 전자쌍들을 고립 전자쌍 (lone pair)이라 하고, 원자 사이의 공간에서 발견되는 전자쌍들은 결합 전자쌍 (bonding pair)라 함.
- 편재된 전자 모형 (LE) 은 다음의 세 부분으로 구성.
 1. 분자에서 원자가전자 배치에 대한 설명은 루이스(Lewis) 구조 사용
 2. 분자의 구조 예측에는 원자가 껍질 전자쌍 반발(VSEPR) 모형 이용
 3. 원자 궤도함수의 종류 설명 시 전자를 공유한 원자나 고립 전자쌍을 가진 원자 이용

19

9.6 루이스 구조 표기

- Lewis 구조는 분자 내에서 원자 주위에 원자가전자가 어떻게 배치되었나를 나타냄.
- 안정한 화합물을 형성하는 데 가장 중요한 점은 모든 원자들이 불활성 기체의 전자 배치를 갖는다는 것.
- 전자를 점으로 표시하여 KBr의 Lewis 구조를 쓰면

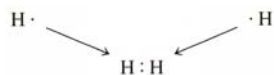


K⁺이온: [Ar]의 전자 배치, Br⁻: [Kr]의 전자 배치.

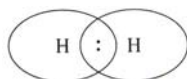
20

첫 번째와 두 번째 주기의 원자로 이루어진 공유 결합 분자의 Lewis 구조에서 불활성 기체 전자 배치의 원리를 보면

* 수소는 두 개의 전자를 공유하여 안정한 분자 형성: **이전자 규칙**(duet rule).



* 전자를 공유하여 H₂의 각 수소는 두 전자를 가짐. 즉, **채워진 원자가 껍질**을 가짐.

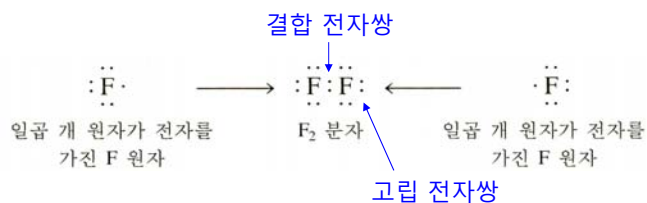


* 헬륨은 원자가 궤도함수가 이미 채워져 있어 결합을 하지 않음 (불활성 기체).



* 두 번째 주기의 C에서 F까지의 비금속은 원자가 궤도함수(2s, 2p)가 모두 전자로 채워졌을 때, 안정한 분자 형성.

→ 8개의 전자가 필요(**팔전자 규칙**, octet rule).



* Ne은 원자가 궤도함수가 이미 채워져 있어 결합을 하지 않음 (불활성 기체)

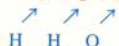


Lewis 구조를 작성하는 규칙:

1. 모든 원자들의 원자가전자수를 더한다.
2. 한 개의 결합이 형성되는 데 한 개의 전자쌍을 사용.
3. 수소는 이전자 규칙, 2주기의 원소들은 팔전자 규칙을 만족하도록 남은 전자를 배치.

물 분자의 Lewis 구조를 보면

1. $1 + 1 + 6 = 8$ 원자가전자



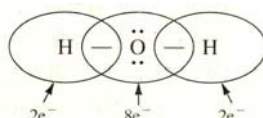
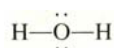
2. 결합 전자쌍을 나타내는데 선을 사용하여 두 O-H 단일 결합을 그림.



3. 각 원자가 불활성 기체 전자 배치 갖도록 남은 전자 배치.

수소는 두 전자로 만족. 산소는 여덟 개의 전자가 필요.

→ 남은 네 개의 전자는 두 개의 고립 전자쌍으로 산소에.



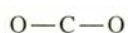
각 H는 두 전자,
O는 여덟 개 전자 가짐.

CO₂ 분자의 Lewis 구조를 보면

1. 원자가전자수의 합: $4 + 6 + 6 = 16$



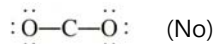
2. 결합 전자쌍을 나타내는데 선을 사용하여 두 C-O 단일 결합을 그림.



3. 각 원자가 불활성 기체 전자 배치 갖도록 남은 전자 배치.

12개 전자(16-4)가 남아 있음.

여섯 개의 전자쌍을 각 산소에 세 쌍을 배치해 보면 탄소는 4 개의 전자만 가짐.



C와 O 사이에 두 개의 공유된 전자쌍을 가정해 보면

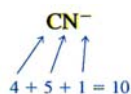


(Yes)

여덟 개 전자 여덟 개 전자 여덟 개 전자

CN⁻(사이안산)이온의 Lewis 구조를 보면

1. 원자가전자수의 합:



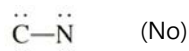
2. 결합 전자쌍을 나타내는데 선을 사용하여 C-N 단일 결합을 그림.



3. 각 원자가 불활성 기체 전자 배치 갖도록 남은 전자 배치.

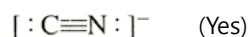
8개 전자(10-2)가 남아 있음.

아래와 같이 네 개의 고립 전자쌍을 배치하면 C와 N이 각각 6개의 전자만 가짐.



C와 N 사이에 두 개의 공유된 전자쌍을 가정하고 두 개의 고립 전자쌍을

C와 N에 한 개씩 배치하면 C와 N이 8 개의 전자를 가지므로 옳은 배치.

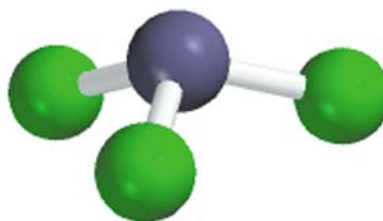
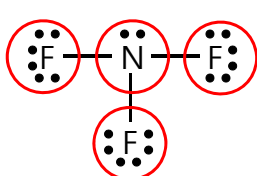


루이스(Lewis) 구조 그리기 (교재)

- 결합하고 있는 원자들이 이웃에 위치하도록 화합물의 골격 구조를 쓴다. 전기음성도가 작은 원자는 중심에 놓는다.
- 전체 원자가 전자의 수를 센다. 음전하에는 1을 더하고, 양전하에는 1을 뺀다.
- 수소를 제외하고 모든 원자에 팔전자를 완성한다.
- 만약 구조에 전자가 너무 많으면 필요에 따라 이중 결합, 삼중 결합을 형성한다.

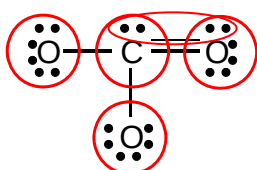
NF₃의 루이스 구조를 그리시오.

- Step 1 - N의 전기음성도가 F보다 작으므로 중심에 배치
- Step 2 - 원자가 전자수를 센다. N - 5 ($2s^2 2p^3$), F - 7 ($2s^2 2p^5$)
 $5 + (3 \times 7) = 26$ 원자가 전자
- Step 3 - N과 F 사이에 단일 결합을 그린다. 팔전자를 완성한다.
- Step 4 - 원자가 전자수와 구조상의 전자수가 동일한지 확인
 $3 \text{ 단일 결합 } (3 \times 2) + 10 \text{ 고립 전자쌍 } (10 \times 2) = 26$ 원자가 전자



CO₃²⁻의 루이스 구조를 그리시오.

- Step 1 - C의 전기음성도가 O보다 작으므로 중심에 배치
- Step 2 - 원자가 전자수를 센다. C - 4 ($2s^2 2p^2$), O - 6 ($2s^2 2p^4$)
 -2 전자 - $2e^-$
 $4 + (3 \times 6) + 2 = 24$ 원자가 전자
- Step 3 - C와 O 사이에 단일 결합을 그린다. 팔전자를 완성한다.
- Step 4 - 원자가 전자수와 구조상의 전자수가 동일한지 확인
 $3 \text{ 단일 결합 } (3 \times 2) + 10 \text{ 고립 전자쌍 } (10 \times 2) = 26$ 원자가 전자
- Step 5 - 전자가 과다, 이중 결합 형성을 고려, 전자 확인



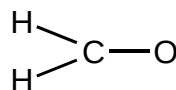
$$\begin{aligned}
 2 \text{ 단일 } (2 \times 2) &= 4 \\
 1 \text{ 이중 결합} &= 4 \\
 8 \text{ 고립 전자쌍 } (8 \times 2) &= 16 \\
 \hline
 \text{Total} &= 24
 \end{aligned}$$



9.7 형식 전하와 루이스 구조

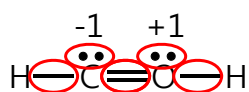
- 형식 전하 = (중성 원자의 원자가전자수) - (분자 내에서 그 원자에 속한 원자가전자수).
- 형식 전하 계산을 위한 가정들:
 - 고립 전자쌍의 전자들은 한 원자에 완전히 속함.
 - 공유 전자쌍은 두 공유 원자에 동등하게 나눔.
 - 분자나 이온에 있어서 원자의 형식 전하 총합은 분자나 이온의 전하와 같음.

$$\begin{array}{l} \text{루이스 구조에} \\ \text{있어서 원자의} \\ \text{형식 전하} \end{array} = \begin{array}{l} \text{자유 전자의} \\ \text{전체 원자가} \\ \text{전자수} \end{array} - \begin{array}{l} \text{전체 비결합} \\ \text{전자수} \end{array} - \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{전체 결합} \\ \text{전자수} \end{array} \right)$$



CH₂O의 가능한 두 개 구조: 어느 것이 유리한가?

29



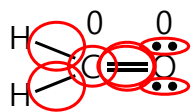
$$\begin{array}{l} \text{C} - 4 e^- \\ \text{O} - 6 e^- \\ \hline 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\ \hline 12 e^- \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ 단일 결합 } (2 \times 2) = 4 \\ 1 \text{ 이중 결합 } = 4 \\ 2 \text{ 고립 전자쌍 } (2 \times 2) = 4 \\ \hline \text{전체} = 12 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{루이스 구조에} \\ \text{있어서 원자의} \\ \text{형식 전하} \end{array} = \begin{array}{l} \text{자유 전자의} \\ \text{전체 원자가} \\ \text{전자수} \end{array} - \begin{array}{l} \text{전체 비결합} \\ \text{전자수} \end{array} - \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{전체 결합} \\ \text{전자수} \end{array} \right)$$

$$\text{C 형식 전하} = 4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = -1$$

$$\text{O 형식 전하} = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = +1$$

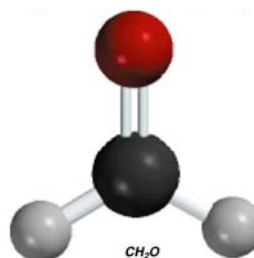


$$\begin{array}{rcl}
 \text{C} - 4 e^- & 2 \text{ 단일 결합 } (2 \times 2) = & 4 \\
 \text{O} - 6 e^- & 1 \text{ 이중 결합 } = & 4 \\
 \hline
 2\text{H} - 2 \times 1 e^- & 2 \text{ 고립 전자쌍 } (2 \times 2) = & 4 \\
 12 e^- & \text{전체} = & 12
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{루이스 구조에} \\
 \text{있어서 원자의} \\
 \text{형식 전하}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \text{자유 전자의} \\
 \text{전체 원자가} \\
 \text{전자수}
 \end{array}
 -
 \begin{array}{l}
 \text{전체 비결합} \\
 \text{전자수}
 \end{array}
 - \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{전체 결합} \\ \text{전자수} \end{array} \right)$$

$$\text{C 형식 전하} = 4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0$$

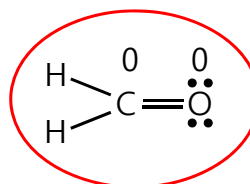
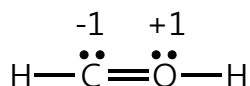
$$\text{O 형식 전하} = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$



형식 전하와 루이스 구조

- 중성 분자에서는 형식 전하가 없는 루이스 구조식이 형식 전하를 갖는 구조식 보다 더 좋다.
- 큰 형식 전하를 갖는 루이스 구조는 작은 형식 전하를 갖는 구조보다 좋지 못하다.
- 비슷한 형식 전하를 갖는 루이스 구조식 중에서 가장 합당한 구조는 전기음성도가 더 큰 원자가 음의 형식 전하를 갖는 것이다.

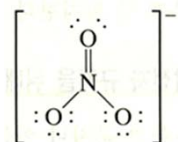
CH₂O의 가장 적합한 루이스 구조는?



9.8 공명의 개념

- 공명: 어떤 분자가 **둘 이상의 Lewis 구조가 가능할 때 공명(resonance)**이 일어난다고 하고, **분자의 적절한 전자 구조**는 이들 **공명 구조(resonance structure)**의 **평균**으로 주어짐.

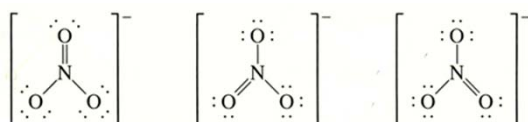
- 질산 이온(NO_3^-)의 Lewis 구조를 보면,



- 이것이 정확한 구조라면 분자에서 두 종류의 N...O 결합이 관측되어야. 즉, 하나는 짧은 결합 (이중 결합)이고, 다른 두 개는 긴 결합 (단일 결합).
- 실험적 관측 결과 → NO_3^- 가 단일 결합과 이중 결합의 **중간 정도 길이와 세기**를 갖는 N...O 결합만 가짐.

33

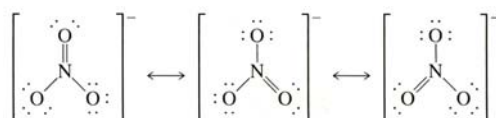
- 특정한 산소 원자가 이중 결합을 갖도록 선택될 수 있는 근거는 없음.
→ 세 개의 가능한 Lewis 구조를 그릴 수 있음.



위 구조에서는 질소가 한 개의 이중 결합과 두 개의 단일 결합을 가짐

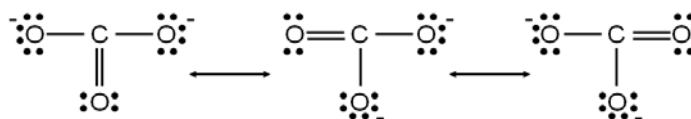
- 실험적 관측 결과와 일치하지 않음.
- 따라서, 세 Lewis 구조 중 어느 것 하나로 주어지지 않고, 세 개의 평균이 NO_3^- 의 올바른 Lewis 구조임.

질산 이온은 **세 구조의 평균**으로 존재. 즉, **공명**이 있어났으며 공명 구조(양방향 화살표 사용)는 아래와 같음. 이들 공명 구조에는 원자핵의 배열이 동일하고 단지 전자의 위치만 다름. **실제 구조는 세 공명 구조의 평균값 : 전자의 비편재화.**



34

CO₃²⁻ 이온의 가능한 공명 구조는?

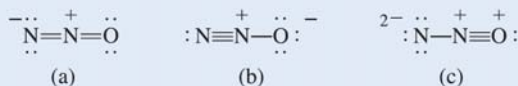


산화 이질소(N₂O) 분자에 대해 공명 구조 3개를 그리시오. 원자 배열은 NNO이다. 형식 전하도 표시하시오. 분자의 전체 특성을 고려하여, 상대적으로 중요한 구조부터 순서대로 표시하시오.

전략 N₂O의 골격 구조는 NNO 이다. 루이스 구조 그리는 고정을 따르면 된다. 형식 전하는 예제 9.5와 9.6과 같은 방법으로 계산한다.



풀이 공명구조 3개는 다음과 같다.

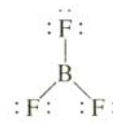
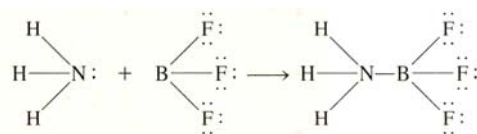


이 세 구조 모두 형식 전하를 가지고 있다. 전기음성도가 큰 산소 원자에 음전하가 온 것을 보면, 구조 (b)가 가장 중요한 구조이다. 형식 전하 값이 매우 큰 구조인 (c)는 중요도가 가장 작다. 더구나 전기음성도가 큰 산소 원자에 양전하가 부여되어 있다.

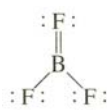
9.9 팔전자 규칙의 예외

붕소는 원자가 궤도함수에 6개의 전자를 갖고 화합물을 형성하는 경향이 있음.

상온/상압에서 삼플루오린화 붕소(BF₃)는 고립 전자쌍을 가진 H₂O이나 NH₃와 격렬히 반응 → 붕소 원자가 전자 부족 상태이기 때문.

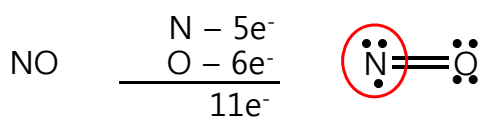


물론 아래와 같은 이중 결합을 가진 구조는 팔전자 규칙을 만족시킬 수 있으나 붕소가 전자 부족 원자로 행동하여 H₂O이나 NH₃와 격렬히 반응하는 사실에 의하면 위의 구조가 더 적절.

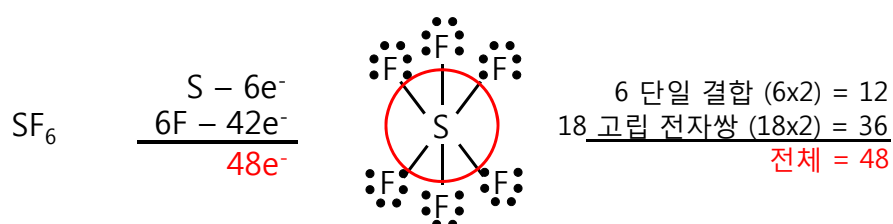


36

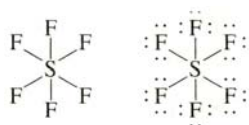
홀수-전자 분자



확장된 팔전자계 (central atom with principal quantum number $n > 2$)



몇몇 원자는 여덟 개보다 많은 전자를 가질 때도 있음: 3주기 이상의 원소에서만 관측.
 육플루오린화 황(SF₆)의 Lewis 구조 경우,
 원자가전자의 합: $6 + (6 \times 7) = 48$ 전자.



6개의 S-F 결합에 12개 전자 사용.

나머지 36 개는 6개의 F가 사용.

이 구조에서 황은 12개의 전자로 둘러싸임 → 황은 팔전자 규칙을 초과.



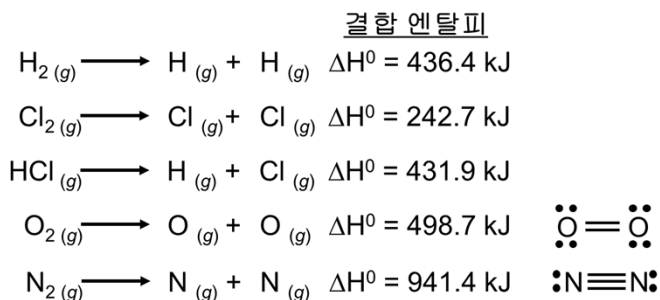
SF₆에서 황 원자는 8개의 전자를 3s와 3p에 채우고, 비어 있는 3d에 네 개의 전자를 채워 그 주변에 12개의 전자를 가질 수 있음.

Lewis 구조: 팔전자 규칙에 대한 주석

- C, N, O, F과 같은 2주기 원소는 항상 팔전자 규칙을 만족한다.
- 2주기 원소 중 B, Be 원소는 가끔 원자가 궤도함수에 여덟 개보다 적게 전자를 가진 화합물을 형성한다. 이러한 전자 부족 화합물은 매우 반응성이 크다.
- 2주기 원소는 원자가 궤도함수에 여덟 개 보다 많은 전자를 채울 수 없다. 그들의 원자가 궤도함수 (2s와 2p) 에 여덟 개의 전자만 수용할 수 있기 때문이다.
- 3주기 원소와 더 무거운 원소는 팔전자 규칙을 만족할 때도 있지만, 빈 d 원자가 궤도함수를 사용하므로 여덟 개보다 많은 전자를 수용할 수 있다.
- 분자의 Lewis 구조를 그릴 때 우선 원자가 팔전자 규칙을 만족해야 한다. 팔전자 규칙을 만족한 후 전자가 남는다면, 사용 가능한 d 원자가 궤도함수를 가진 원소 (3주기 이상의 원소) 에 배치시킨다

결합 엔탈피(bond enthalpy)

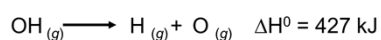
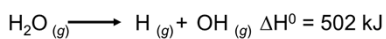
- 결합 엔탈피(bond enthalpy) : 기체 분자 1mole에서 특정 결합을 끊을 때 필요한 엔탈피 변화량



결합 엔탈피

단일 결합 < 이중 결합 < 삼중 결합

- 다원자 분자 속의 결합에 대한
평균 결합 엔탈피



$$\text{평균 OH 결합 엔탈피} = \frac{502 + 427}{2} = 464 \text{ kJ}$$

표 9.4 이원자 분자에 대한 결합 엔탈피*와 다원자 분자 속의 결합에 대한 평균 결합 엔탈피			
결합	결합 엔탈피(kJ/mol)	결합	결합 엔탈피(kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C=S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N=O	607
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O=O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O=S	469
C=C	620	P—P	197
C≡C	812	P=P	489
C—N	276	S—S	268
C=N	615	S=S	352
C≡N	891	F—F	156.9
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C=O [†]	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

*이원자 분자에 대한 결합 엔탈피(붉은색으로 표시)는 다원자 분자 내의 결합에 대한 것보다 더 많은 유효 숫자를 가진다. 이는 이원자 분자의 결합 엔탈피는 직접 측정된 수 있는 값이고, 다원자 분자에서처럼 여러 화합물에 대한 평균값이 아니다.
[†]CO₂에서 C=O의 결합 엔탈피는 799 kJ/mol이다.

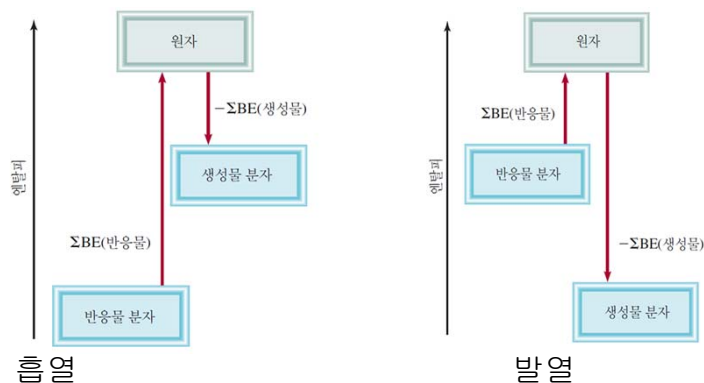
41

반응에 있어서 결합 엔탈피 (BE)와 엔탈피의 변화

반응 엔탈피는 평균 결합 에너지를 사용해서 예측가능 → 화학 결합을 끊기 위해서는 항상 에너지가 필요 → 화학 결합이 형성되면 항상 에너지가 방출 → 반응에서 끊어지고 형성되는 결합의 총 수를 계산하고, 그에 수반된 모든 에너지 변화들을 가감함으로써 반응 엔탈피를 추정할 수 있다.

$$\Delta H^\circ = \text{투입된 총 에너지} - \text{방출된 총 에너지}$$

$$= \Sigma \text{BE}(\text{반응물}) - \Sigma \text{BE}(\text{생성물})$$



42