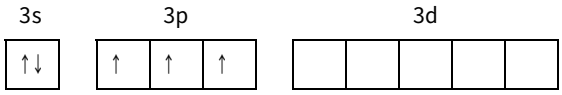
Chapter 7. 결합이론과 분자구조

2. 원자가 결합 이론

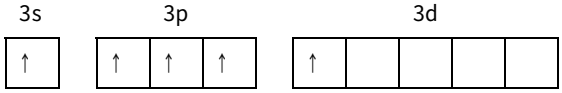
6) sp^3d 혼성

확장 옥테트 구조를 이루는 PCl_5와 같은 분자는 5개의 혼성 오비탈이 필요한데, 이때는 아래와 같이 d 오비탈이 혼성화에 추가되어 5개의 sp^3d 혼성 오비탈이 생성된다.

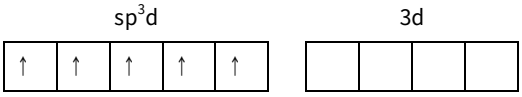
바닥 상태의 P : [Ne]



들뜬 상태의 P : [Ne]



P의 sp^3d 혼성 : [Ne]

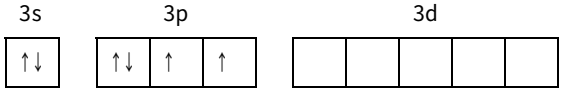


5개의 혼성 오비탈 중 3개는 서로 120°각도로 중심 원자를 포함하는 평면에 놓여 있고, 다른 2개는 이 평면에 수직으로 놓여 있다.

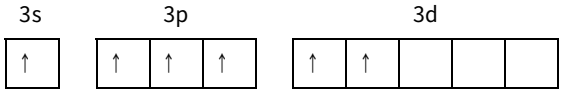
7) sp^3d^2 혼성

확장 옥테트 구조를 이루는 또 다른 구조인 SF_6와 같은 분자는 아래와 같이 d 오비탈이 혼성화에 추가되어 6개의 sp^3d^2 혼성 오비탈이 생성된다.

바닥 상태의 S : [Ne]



들뜬 상태의 S : [Ne]



S의 sp^3d^2 혼성 : [Ne]

sp^3d^2						3d		
↑	↑	↑	↑	↑	↑			

이 오비탈의 기하학적 구조는 팔면체이다.

3. 분자 오비탈 이론

1) 분자 오비탈 (Molecular Orbital) 이론

MO 이론에서는 전자를 특정 결합에 속한다고 보지 않고 전체 분자에 걸쳐 퍼져 있는 것으로 취급한다. 결합을 형성하려고 하는 두 원자의 오비탈(*s*, *p*, *d*, …)들은 한 원자의 전자와 핵이 다른 원자의 전자와 핵의 영향권에 들 때에 재배열하여 새로운 분자 오비탈(σ, π, δ, …)을 형성한다.

① 원자 오비탈의 선형결합 (LCAO)

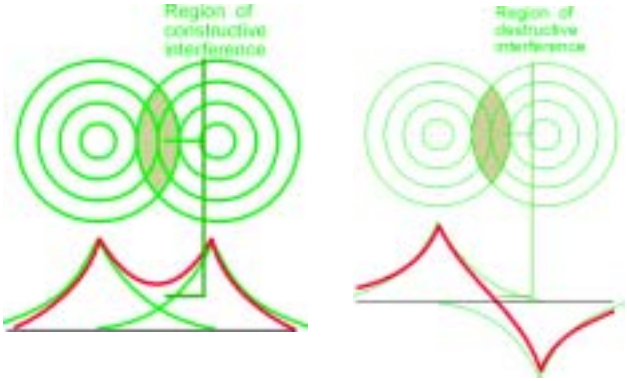
분자 오비탈은 원자 오비탈의 선형결합 (Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO) 이라고 하는 다음과 같은 근사법으로 구할 수 있다.

$$\psi_{MO} = \psi_a \pm \lambda\psi_b$$

ψ_a, ψ_b는 각각 a, b 원자에 대한 파동함수이며, ψ_{MO}는 분자 오비탈에 대한 파동함수를 나타낸다. λ는 두 원자 a와 b에 대한 결합의 이온성의 척도이다.

② 결합성 및 반결합성 분자 오비탈

LCAO법에 의해 2개의 원자 오비탈로부터 2개의 분자 오비탈이 만들어지는데, 이 중 원자 오비탈보다 낮은 에너지 준위를 갖는 분자 오비탈은 **결합성**(bonding) 분자 오비탈이라고 하며, 원자 오비탈보다 높은 에너지 준위를 갖는 분자 오비탈은 **반결합성**(antibonding) 분자 오비탈이라 한다.



2) H_2의 분자 오비탈

수소의 분자 오비탈은 두 수소 원자의 1s 오비탈의 선형결합으로 결합성 분자 오비탈 σ_{1s}와 반결합성 분자 오비탈 σ_{1s}^*을 형성한다.

$$\sigma_{1s} = \psi_a(1s) + \psi_b(1s) \quad : Bonding\ MO$$
$$\sigma_{1s}^* = \psi_a(1s) - \psi_b(1s) \quad : Antibonding\ MO$$

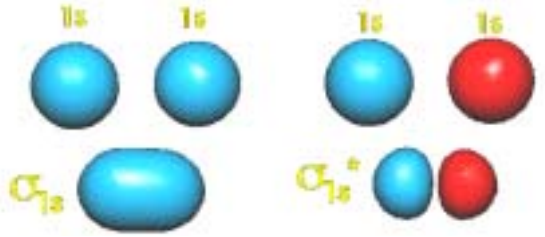


그림. H_2 분자에 대한 원자 오비탈의 선형결합

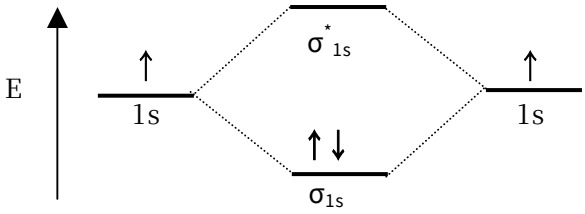


그림. H_2 분자 오비탈의 에너지 준위

3) 결합차수 (Bond Order)

$$결합차수 = (결합성\ 오비탈\ 전자수 - 반결합성\ 오비탈\ 전자수) / 2$$

결합길이와 결합의 세기 등을 비교할 수 있으며, 분자 생성 가능성도 예측할 수 있다.

예) He_2^+ :

전자배치 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$

결합차수 : (2-1)/2 = 1/2

4) p 오비탈의 선형결합 : σ 및 π 분자 오비탈 형성

두 핵을 연결하는 분자축을 z축이라면 두 원자가 접근함에 따라 *p*오비탈은 아래 그림과 같이 두 가지 방식으로 겹치게 된다.

σ 분자 오비탈은 π 분자 오비탈보다 효과적으로 겹치기 때문에 에너지 준위는 π보다 낮다.

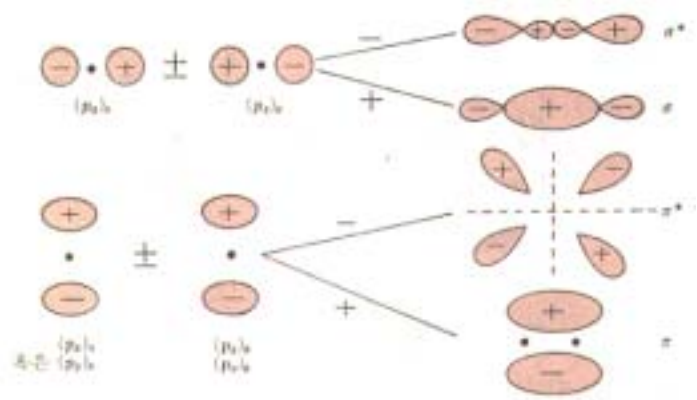
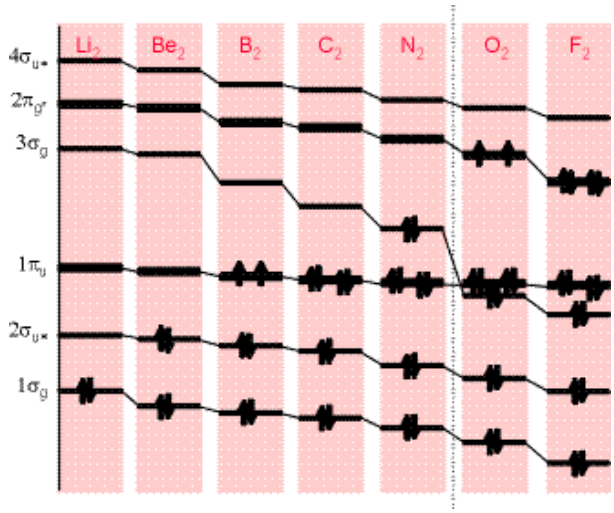


그림. p오비탈로부터 σ 및 π 분자 오비탈의 형성

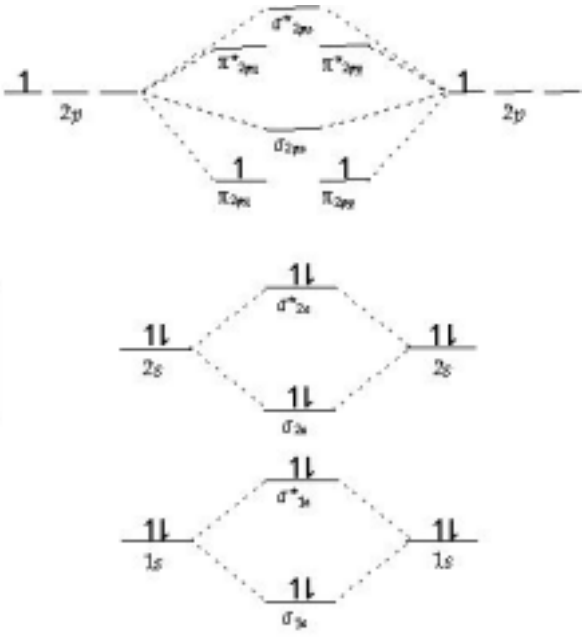
5) 2주기 등핵 2원자 분자의 오비탈 에너지 변화

*s*오비탈과 *p*오비탈의 에너지 차이가 별로 크지 않을 경우에는 *s*오비탈과 *p*오비탈 사이의 상호작용으로 σ오비탈의 에너지 준위는 π오비탈의 에너지 준위보다 높아진다.

2주기 등핵 2원자 분자의 오비탈 에너지 변화는 다음 그림과 같다.



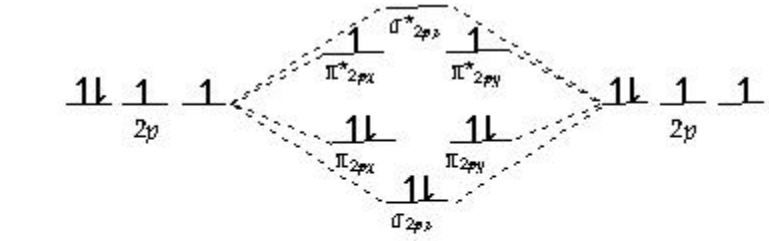
6) B_2의 분자 오비탈

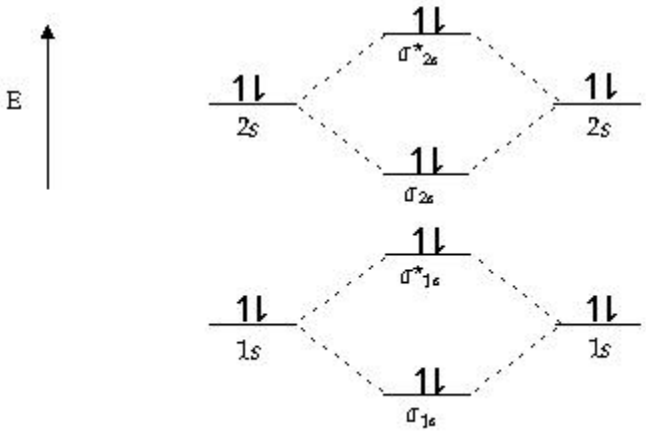


7) O_2의 분자오비탈

O_2분자의 분자 오비탈 에너지 준위는 아래 그림과 같으며, 이는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$1\sigma^2\ 2\sigma^{*2}\ 3\sigma^2\ 4\sigma^{*2}\ 5\sigma^2\ 1\pi^4\ 2\pi^{*2}$$





8) 이핵 이원자의 분자 오비탈

이핵 이원자 분자의 경우는 먼저 두 원자에 대한 오비탈들의 대칭성과 에너지 준위를 고려해야 한다.

예) HF의 분자 오비탈

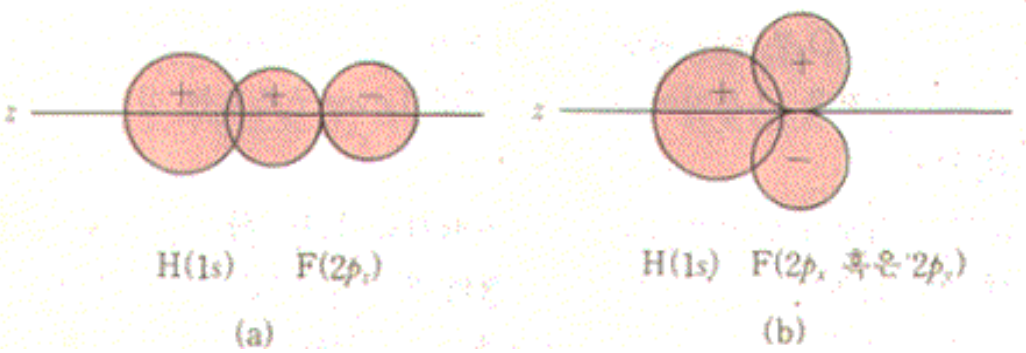
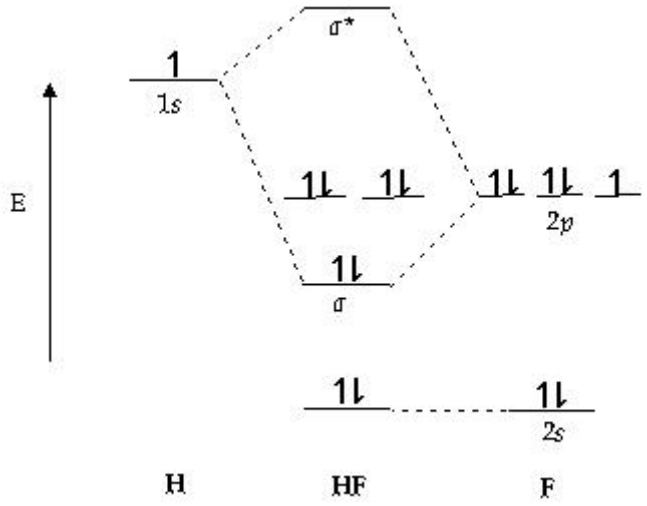


그림. HF에서 1s-2p오비탈의 겹침


σ*
1
1s
E
1↓ 1↓
1↓ 1↓ 1
2p
1↓
σ
1↓
1↓
2s
H
HF
F

- 연 습 문 제 -

7.1 다음 화학종의 기하학적인 구조를 원자가 껍질 전자쌍 반발이론에 따라 예측하라.

a) CO b) $SiCl_4$ c) $SbCl_5$ d) ICl_3

7.2 다음 분자의 모양을 예측하고, 분자의 쌍극자 모멘트를 예측하라.

a) SO_2 b) BF_3 c) NH_3 d) CH_2Cl_2

7.3 다음 분자들은 쌍극자 모멘트를 갖는가?

a) N=N=O b) N≡C-C≡N c) SCl_2

7.4 다음 화학종은 혼성 오비탈 sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2 중의 어느 것과 상관성이 있는가?

a) BrF_5 b) CS_2 c) SiF_4 d) NO_3^- e) AsF_5

7.5 각 경우에 있어서 쌍극자 모멘트에 적합한 분자모양을 제시하라.

a) SO_3 : $\mu = 0$ b) PCl_3 : $\mu > 0$

7.6 분자 오비탈(MO) 이론과 O_2에 대한 에너지 준위를 이용하여 다음 분자들의 자기적 성질을 예측하라.

a) NO b) NF c) NO^+ d) O_2^{2-}

7.7 N_2, N_2^+, O_2, O_2^+, O_2^- 분자들의 분자 오비탈 전자 배치를 표시하고 결합길이를 비교하여라.

- 정 답 -

7.1 a) 직선형 b) 정사면체 c) 삼각쌍뿔 d) T자형

7.2 a) 굽은형 b) 평면삼각형 c) 삼각뿔 d) 사면체 a), c) d)는 쌍극자 모멘트가 있음.

7.3 a) 예 b) 아니오 c) 예

7.4 a) sp^3d^2 b) sp c) sp^3 d) sp^2 e) sp^3d

7.5 a) 평면삼각형 b) 삼각뿔

7.6 a) 상자성 b) 상자성 c) 반자성 d) 반자성

7.7 생략