

## 6. 분자 궤도함수(MO) 이론

### 1. 반결합 궤도의 전자 수 : ③

$N_2$ 의 반결합 궤도 전자는  $\sigma_{2s}$ 에 2개가 있고,  $O_2$ 의 반결합 궤도 전자는  $\sigma_{2s}$ 에 2개,  $\pi_{2p}$ 에 2개가 들어 있다.

### 2. 분자의 전자 상태 : ① [중양대]

Born-Oppenheimer 근사에서는 전자 상태를 연구할 때 핵들은 정지해 있다고 가정하며, 어떤 이원자 분자의 바닥 상태에서 전자가 결합성 궤도함수(bonding-orbital)에 6개 그리고 반결합성(antibonding) 궤도함수에 4개 들어 있는 경우 이 분자의 결합 차수는  $\frac{6-4}{2}=1$ 이다. 동핵 이원자 분자 궤도함수들은 일반적으로 원자 궤도함수의 일차 결합을 이용하여 근사적으로 설명할 수 있고, 물( $H_2O$ ) 분자에서 산소 원자의 1s 궤도함수는 비결합성 궤도함수로 사용된다.

### 3. 일반적 MO 설명 : ①

15쪽까지는  $\pi_{2p} < \sigma_{2p}$ 이고, 16쪽 이후에는  $\pi_{2p} > \sigma_{2p}$  에너지 준위가 달라 배열되는 순서 차이가 생긴다. 핵 간 축이 z 축이고,  $O_2$ 는 원자가 전자 수 합이 짝수(12개)이지만 마지막 2개의 전자가  $\pi_{2p}^*$ 에 홀전자로 배열되어 상자기성이다. 전자를 떼어낼 때 에너지 준위가 질소에서는  $N < N_2$ 이지만, 플루오린에서는  $F_2$ 의 마지막 전자가 반결합 오비탈에 배열되어 있어  $F > F_2$  순서이다.

### 4. 분자의 자기성과 MO : ③

상자기성 분자는 MO에서 홀전자를 가지고 있다.  $B_2$ 의 MO에서  $\pi_{2p}$ 에 홀전자 2개가 있고,  $O_2$ 의 MO에서는  $\pi_{2p}^*$ 에 2개의 홀전자를 가지고 있다.

### 5. 결합 차수 : ②

결합 차수는  $\frac{(\text{결합 전자 수}) - (\text{반결합 전자 수})}{2}$  이므로 1주기 2원자 분자나 이온의  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(1)$  이면 결합 차수가 0.5이다.

### 6. 결합 차수 : ④

결합 차수는  $\frac{(\text{결합 전자 수} - \text{반결합 전자 수})}{2}$  로 계산한다. NO는 결합 전자 수가 8이므로 반결합 전자 수만 차이가 난다. 각 분자나 이온의 결합 차수는 1.5, 2, 2.5, 3이다.

7.  $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ 인 분자 : ④

$\sigma_{2p}$ 가  $\pi_{2p}$ 보다 먼저 배열되는 것은 원자 번호 8 이상인 분자로  $O_2$ ,  $F_2$ 이다.

8. 이핵 이원자 분자의 MO : ②

전기 음성도가 큰 원자의 오비탈 에너지 준위가 낮으며, 반결합 궤도함수는 원자의 오비탈보다 에너지 준위가 높아지므로  $MO_2$ ,  $MO_5$ 와  $MO_6$ 이다.

9. AO와 MO : ②

AO는 원자 오비탈을, MO는 분자 오비탈을 뜻한다. 바닥 상태에서 탄소(C)와 산소(O)에 대한 AO는 각각  $2s^2 2p^2$ ,  $2s^2 2p^4$ 이고, CO의 MO는  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\pi_{2p}(4)\sigma_{2p}(2)$ 이다.

10. 결합 차수와 결합 에너지 : ③ [원광대]

결합 차수가 클수록 결합 에너지가 크므로 결합 차수를 괄호에 표시하면,  $N_2^{2+}(2)$ ,  $N_2^+(1.5)$ ,  $N_2(3)$ ,  $N_2^-(2.5)$ ,  $N_2^{2-}(2)$ 이다.

11. 2주기 동핵 이원자 분자와 이핵 이원자 분자의 MO : ①

원자의 핵 간 축은 z축으로  $2p_z$ 로부터  $\sigma_{2p}$ 를 만들 수 있다. 결합에 주로 영향을 주는 원자의 오비탈은 원자가 전자의 오비탈이고, 반결합 전자를 제거하면 결합 차수가 증가한다. 전기 음성도가 클수록 원자 오비탈의 에너지 준위가 낮다.

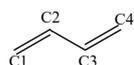
12.  $N_2$ 와  $O_2$ 의 MO : ②

2주기 동핵 2원자 분자에서  $Li_2$ 부터  $N_2$ 까지 원자 번호가 커질수록 각 원소의  $\sigma_{2p}$ 는 에너지 준위가 점점 낮아지며  $O_2$ 에서 이르러  $\pi_{2p} > \sigma_{2p}$ 이므로  $\sigma_{2p}$ 에 먼저 배열된다.  $Be_2$ 에서는 원자가 전자 합이 총 4개이다.

13.  $S_2$ 의 MO : ③

$S_2$ 의 MO는  $O_2$ 와 같은 족 원소이므로 유사한 MO를 나타낸다. 결합 전자 수가 8개, 반결합 전자 수가 4개이므로 결합 차수는 2이고, 마지막의 반결합 전자가 2개의 홀전자로 상자기성이다.

14. 뷰타다이엔의 MO : ①



1,3-뷰타다이엔에서 4개의 탄소 원자는  $sp^2$  혼성 오비탈을 형성한다. HCl을 첨가하면 마르코프니코프 결과인 1,2 첨가뿐만 아니라 1,4 첨가도 일어날 수 있다.  $\pi$  전자가 비편재화 되어 있지만,  $C_2-C_3$ 이 단일 결합이므로 일반적인 단일 결합보다는 짧지만, 이중 결합보다는 길고, 단일 결합 중심으로 s-cis와 s-trans가 존재할 수 있다.

15. 임의의 2주기 이원자 분자의 MO : ③

결합 차수는 결합 전자 수에서 반결합 전자 수를 빼고 2로 나눈다.

16. 수소 분자의 MO : ③

수소 분자에서 결합 오비탈은 핵 간 축에 마디가 없고, 반결합 오비탈은 마디가 있다. 결합 오비탈은 핵 간 축에 보강 간섭으로 전자 발견 확률이 증가하며, 반결합 오비탈은 상쇄 간섭을 하는데, 축퇴 오비탈은 에너지 준위가 같은 오비탈이 여러 개 있을 때를 가리킨다.

17. 2주기 원소의 MO : ④

$d$  결합은  $d$  오비탈이 있어야 하므로 2주기 원소에서 형성될 수 없다.

18. 원자가 전자가 6인 원소 : ④

원자가 전자가 6개이므로  $X_2^+$ 의 MO는  $6 \times 2 - 1 = 11$ 이고,  $X_2$ 가 가진 12개의 원자가 전자 중 하나가 제거되었고 이것은 결합 오비탈에 있는 전자이므로  $X_2^+$ 의 결합 차수는 2.5이다.

19.  $N_2$ 와  $O_2$ 의 MO : ⑤

N의 이온화 에너지는  $2p^3$  중 한 전자를 제거하는 것이고,  $N_2$ 의 이온화 에너지는  $2p$ 보다 에너지가 낮아진  $\sigma_{2p}$ 에서 전자를 제거하는 것이므로 이온화 에너지는  $N < N_2$  관계이다. MO에서 반결합 오비탈은  $MO_2$ 와  $MO_5$ ,  $MO_6$ 이고, MO를 만드는 AO가 8개이므로 MO도 8개 생성된다. 파울리 배타 원리와 훈트 규칙은 원자와 분자 전자 배열 모두에 적용된다. 그래프에서 N 원자 준위는 (1), (3)이고  $N_2$ 의 에너지 준위 MO는 (2)이다.

20. 이원자 분자의 자기성 : ①

상자기성인 분자는  $B_2$ 이고 MO 중  $\pi_{2p}(2)$ 에 배열된 2 전자는 훈트 규칙에 따라 두 개의  $\pi$  오비탈에 배열되므로 홀전자가 2개이다.  $C_2^{2-}$ , CO,  $NO^+$ 는 10개의 전자가 짝진 배열로 반자기성이고,  $O_2^{2-}$ 는 12개의 전자가 마지막에  $\pi_{2p}^*(4)$ 로 배열되어 짝진 전자이며 역시 반자기성이다.

21. NO의 MO : ③

NO에 배열되는 마지막 전자가  $\pi_{2p}^*(1)$ 이므로 상자기성이고 이것을 제거하면 결합수가 2.5에서 3으로 증가한다. 원자의 에너지 준위는 전기 음성도가 큰 원소가 더 낮으며, NO의 반결합 전자 수는  $\sigma_{2s}^*$ 에 2개,  $\pi_{2p}^*$ 에 1개이므로 3개이다. 결합 차수는  $\frac{8-3}{2}=2.5$ 이다.

22. 오존의 구조 : ④

오존의 각 산소 원자는  $sp^2$  혼성 오비탈을 가지고, 중앙 산소는 1쌍의 비공유 전자쌍을 가지고 있다. 중앙 산소의 형식 전하는 +1이고, 오존은 공명 구조를 가져 이중 결합과 단일 결합의 중간 구조를 가지고 있다. 원자가 전자 중 혼성 오비탈을 점유하는 전자가 14개이고 4개의 전자는  $\pi$  MO를 점유한다.

23. 벤젠의 혼성 오비탈과  $\pi$  전자 : ②

벤젠( $C_6H_6$ )은 탄소 원자가  $sp^2$ 이고, 각 탄소의  $p$  오비탈 전자 6개가  $\pi$  전자 6개를 만든다.

24. OF의 MO : ⑤

OF의 원자가 전자 수 합은  $6+7=13$ 개이고, 이것의 MO는  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\sigma_{2p}(2)\pi_{2p}(4)\pi_{2p}^*(3)$ 이므로 결합 차수는 1.5이다. MO는 에너지 준위가  $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ 이고, 반결합 전자는 5개이며,  $\pi_{2p}$  전자가 4개  $\pi_{2p}^*$  전자가 3개이다.

25.  $\sigma$  결합과  $\pi$  결합 : ⑤

$\sigma$  결합은 핵 간 축에서 오비탈이 겹치고,  $\pi$  결합은 핵 간 축을 벗어나서 오비탈이 겹친다.  $\pi$  결합은  $p-p$  오비탈 겹침뿐만 아니라,  $p-d$ ,  $d-d$  오비탈 겹침에서도 형성될 수 있다. 핵 간 축은  $z$ 축으로 약속하여  $p_z-p_z$  오비탈 겹침은  $\sigma$  결합을 형성할 수 있으며, 오비탈 겹침에서  $p_x-p_x$ ,  $p_y-p_y$ 의 경우  $\pi$  결합이 생성된다.

26. 3주기 이원자 분자의 자기성 : ⑤

$Si_2 : \sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)$ ,  $P_2 : \sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)\sigma_{3s}(2)$ ,  $Cl_2 : \sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)\sigma_{3s}(2)\pi_{3p}^*(4)$  이므로 반자기성이고,  $S_2 : \sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)\sigma_{3s}(2)\pi_{3p}^*(2)$ 에서  $\pi_{3p}^*$ 의 두 전자는 홀전자이므로 상자기성이다.

27.  $HCO_3^-$ 의 성질 : ②

양성자는 산소와 결합해 있고, 나머지 두 산소 원자와 탄소가 결합한 부분은 공명 구조를 가지며 전자가 비편재화한다. 탄소의 혼성 오비탈은  $sp^2$ 이고,  $HCO_3^-$ 는 산과 염기에 모두 반응하는 양쪽성 물질이다.

28. 1주기 이원자 분자나 이온 : ④

$\sigma_{1s}(2)\sigma_{1s}^*(2)$ 는 결합 차수가 0이며,  $\text{He}_2^+$ 의 경우  $\sigma_{1s}(2)\sigma_{1s}^*(1)$ 이므로 결합 차수가  $\frac{2-1}{2} = 0.5$ 이므로 존재 가능하다.

29. 결합 차수와 결합 에너지, 결합 길이 : ③

결합 차수가 클수록 결합 에너지는 증가하며, 결합 길이는 짧아진다. 결합 차수 계산은 결합 전자 수에서 반결합 전자 수를 빼서 2로 나눈 값이고, 홀전자 수를 배제할 이유는 없다.

30. 결합 오비탈과 반결합 오비탈의 퍼텐셜 에너지 : ④

결합 오비탈의 에너지 변화는 (A), 반결합 오비탈의 에너지 변화는 (B)와 같다. 결합 에너지는 가장 안정한 위치인 (C)에서 0까지의 차이로 결정되고, 가장 안정한 결합 길이는  $r_0$ 이다. 수소 원자는 서로 관여하지 않는 관계인 에너지가 0인 경우이다.