



## 03 화학 결합과 분자간 힘

### (1) 원자가 껍질 전자쌍 반발(VSEPR) 규칙의 적용

#### ① 원자가 껍질 전자쌍 반발(VSEPR) 규칙의 요약

① 전자쌍은 반발을 최소화하려는 경향을 가짐. 이상적인 기하학적 구조는 다음과 같음.

- 배위수 2 : 선형 (결합각 :  $180^\circ$ )
- 배위수 3 : 삼각형 (결합각 :  $120^\circ$ )
- 배위수 4 : 사면체 (결합각 :  $109.5^\circ$ )
- 배위수 5 : 삼각쌍뿔 (결합각 :  $120^\circ, 90^\circ$ )
- 배위수 6 : 팔면체 (결합각 :  $90^\circ$ )

② 전자쌍 반발의 순서는  $LP-LP > LP-BP > BP-BP$  임. 여기서 LP는 비공유 전자쌍(고립 전자쌍), BP는 공유 전자쌍임.

- 비공유 전자쌍(고립 전자쌍)이 존재하면, 결합각은 규칙 ①에서 예상한 것보다 작음.
- 비공유 전자쌍(고립 전자쌍)은 가장 큰 자리를 점유함.

예 삼각쌍뿔(TBP)에서 적도방향 위치함.

- 만약 모든 자리가 동등하면, 비공유 전자쌍(고립 전자쌍)은 서로 트랜스 위치를 차지함.

③ 이중 결합은 단일 결합보다 더 많은 공간을 차지함.

④ 전기음성의 지원기에 있는 공유 전자쌍은 그 지원기보다 전기 양성의 지원기에 있는 공유 전자쌍보다 작은 공간을 차지함.

⑤ 중심 원자가 주기율표의 3주기 이상의 원소이면, 비공유 전자쌍은 입체화학적으로 비활성인 s 오비탈을 차지함(15족 원소와 16족 원소에서 주로 관찰됨). 만약 지원기의 전기음성도가  $\leq 2.5$ 이면, 결합은 p 오비탈을 통해서 일어나며 결합각은 거의  $90^\circ$ 에 해당함.



### 자료 분석

중심 원자의 비공유 전자쌍 위치: .....

비공유 전자쌍은 공유 전자쌍보다 더 많은 공간을 차지하므로, 항상 밀집도가 가장 낮은 자리에 놓아야 한다는 것을 명심하라.

① 1개의 비공유 전자쌍만 가진 분자나 이온의 루이스 전자점식인 경우.

- ① 선형, 삼각평면, 사면체, 및 팔면체 전자쌍 기하 구조에서는 모든 자리가 동등하므로, 비공유 전자쌍을 어디에 놓아도 아무런 차이가 없다.
- ② 삼각쌍뿔 전자쌍 기하 구조에서는, 비공유 전자쌍은 밀집도가 가장 낮은 수평 방향 자리에 놓고, 결합된 원자들은 다른 위치에 놓는다.

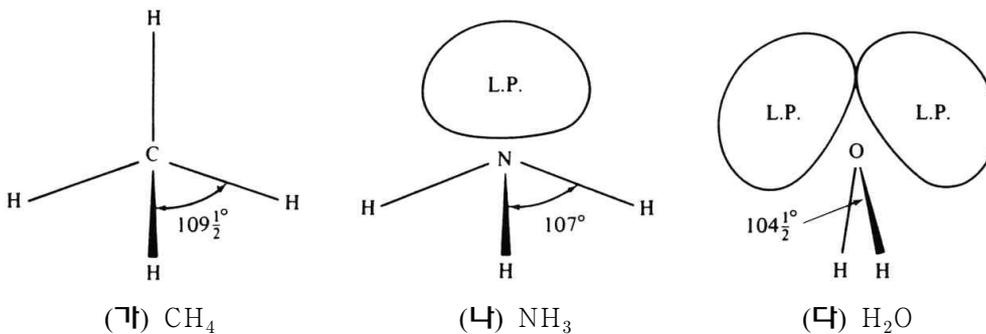
② 2개의 비공유 전자쌍을 가진 루이스 전자점식인 경우.

- ① 삼각평면, 사면체 전자쌍 기하 구조에서는 비공유 전자쌍은 임의의 두 위치에 놓일 수 있고, 결합된 원자들은 남은 위치에 놓는다.
- ② 삼각쌍뿔 전자쌍 기하 구조에서는, 2개의 비공유 전자쌍들은 밀집도가 낮은 2개의 수평 방향 자리( $120^\circ$  떨어짐)에 놓는다.
- ③ 팔면체 전자쌍 기하 구조에서는, 비공유 전자쌍들은 서로 마주보는 두 자리( $180^\circ$  떨어짐)에 놓고, 결합된 원자들은 다른 위치에 놓는다.

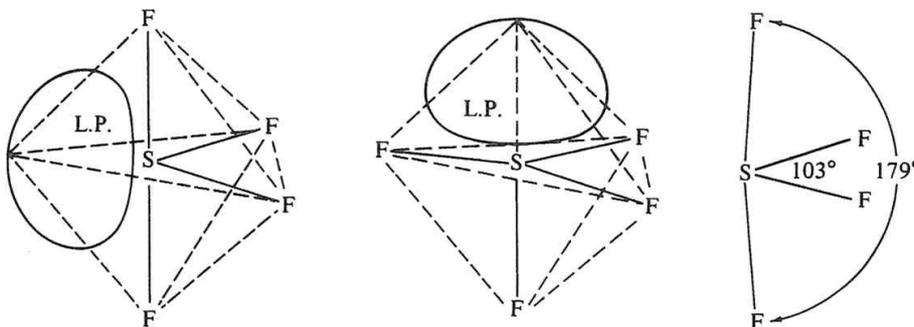


② 비공유 전자쌍(고립 전자쌍)을 갖는 분자의 구조에 VSEPR 적용의 예

- ①  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{CH}_4$ (비공유 전자쌍 0개, 결합각 :  $109.5^\circ$ ),  $\text{NH}_3$ (비공유 전자쌍 1개, 결합각 :  $107^\circ$ ),  $\text{H}_2\text{O}$ (비공유 전자쌍 2개, 결합각 :  $104.5^\circ$ )에서 비공유 전자쌍이 증가할 수록 비공유 전자쌍의 큰 각부피를 차지하므로 결합각이 작아지는 등전자 계열임.

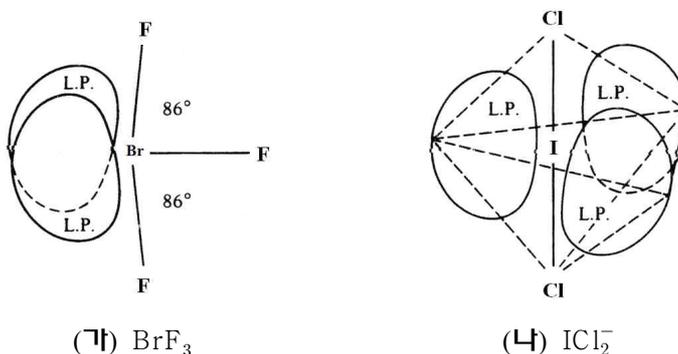


- ②  $\text{SF}_4(C_{2v})$  : 공유 전자쌍 4개와 비공유 전자쌍 1개임. → 삼각쌍뿔임. 비공유 전자쌍 1개는 적도 방향에 배치됨(실험에 의하여 결정됨).



- ③  $\text{BrF}_3(C_{2v})$ 와  $\text{ICl}_2(D_{\infty h})$  :

- $\text{BrF}_3$ 는 공유 전자쌍 3개와 비공유 전자쌍 2개임. → 삼각쌍뿔임. 비공유 전자쌍 2개는 적도 방향에 배치됨(실험에 의하여 결정됨).  
 →  $\text{ICl}_2$ 는 공유 전자쌍 2개와 비공유 전자쌍 3개임. → 삼각쌍뿔임. 비공유 전자쌍 3개는 적도 방향에 배치됨(실험에 의하여 결정됨).



④  $\text{BrF}_3$ 와 비슷한 예인  $\text{ClF}_3(C_{2v})$

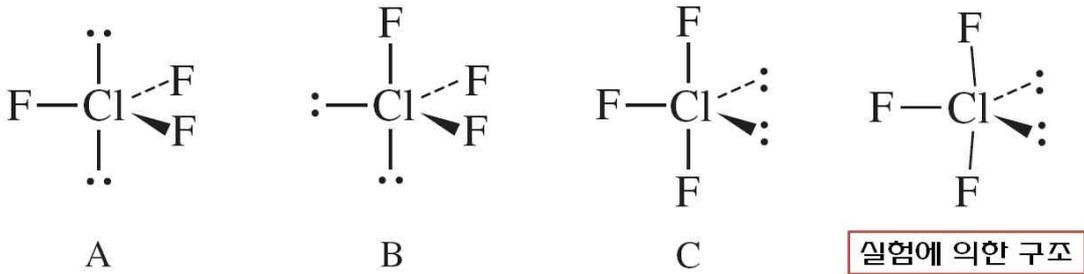
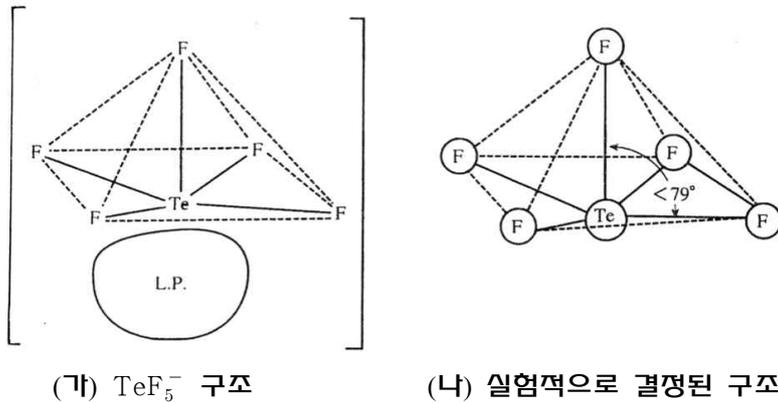


그림. 실험에 의한 구조는 (C)에 비슷하며, 축방향(axial) Cl-F 결합 길이는 169.8 pm이며, 적도방향(equatorial) Cl-F 결합 길이는 159.8 pm임.

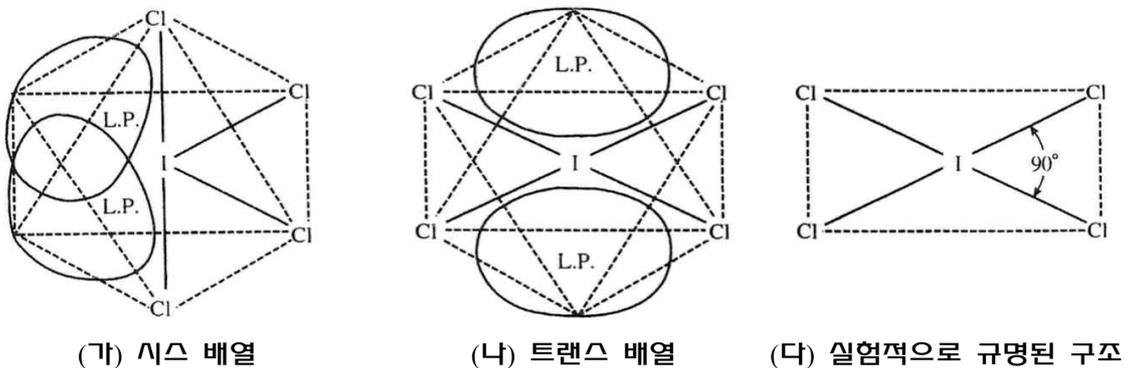
⑤  $\text{TeF}_5^-(C_{4v})$

- 공유 전자쌍 5개와 비공유 전자쌍 1개임.
- 1개의 비공유 전자쌍의 반발에 의해서 인접한 플루오린 원자는 약간 위쪽으로 움직임.
- 사각뿔임. 텔루르 원자는 4개의 플루오린 원자의 평면보다 40 pm 아래에 있음.



⑥  $\text{ICl}_4^-(D_{4h})$

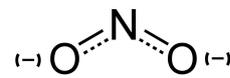
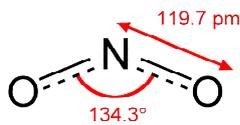
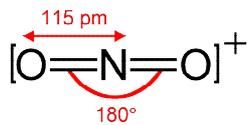
- 공유 전자쌍 4개와 비공유 전자쌍 2개임.
- 시스 배열이면 비공유 전자쌍은 서로 공간을 확장하려고 경쟁함(불안정한 구조).
- 트랜스 배열이면 비공유 전자쌍은 공유 전자쌍을 밀어내면서 확장하기 때문에 트랜스가 유리함(안정한 구조).



입체수	없음	중심 원자 위에 있는 비공유 전자쌍의 수		
		1	2	3
3				
4				
5				
6				

표. 비공유 전자쌍을 갖고 있는 구조.

⑦  $\text{NO}_2^+(D_{\infty h})$ ,  $\text{NO}_2^-(C_{2v})$ ,  $\text{NO}_2(C_{2v})$



(가)  $\text{NO}_2^+$ (결합각 :  $180^\circ$ )      (나)  $\text{NO}_2$ (결합각 :  $134.3^\circ$ )      (다)  $\text{NO}_2^-$ (결합각 :  $115^\circ$ )

→  $\text{NO}_2^+$  : 이산화탄소와 등전자 관계임( $16 e^-$ ). 두 개의  $\pi$  결합을 가지는 선형 구조임.

→  $\text{NO}_2^-$

① 1개의  $\pi$  결합, 2개의  $\sigma$  결합, 1개의 비공유 전자쌍을 가짐.

② 근사적으로 질소 원자(N)가  $120^\circ$ 의 결합각을 가진  $sp^2$  혼성 오비탈을 가질 것이 예상됨.

③ 비공유 전자쌍이 공유 전자쌍을 밀어내면서 확장하는 것으로 추측됨.

④ 실제 결합각은  $115^\circ$ 임.

→  $\text{NO}_2$

①  $\text{NO}_2$  분자는 자유 라디칼(질소 원자(N)가 홀전자를 가짐)을 가짐.

② 1개의 전자는 2개의 전자보다 반발이 작아짐.

③ 결합성 전자는 결합각이 벌어지게 움직여 공유 전자쌍 사이의 반발이 감소됨.

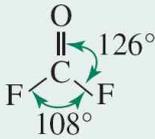
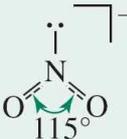
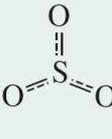
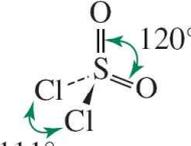
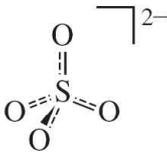
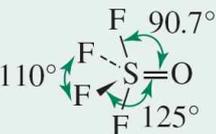
입체수	다중 결합 특성을 갖고 있는 결합수			
	1	2	3	4
2		O=C=O		
3				
4				
5				
6				

표. 비공유 전자쌍과 다중 결합을 갖고 있는 구조.

⑧ 삼할로겐화인(phosphorus trihalide,  $C_{3v}$ )

→ 중심 원자인 인 원자(P)의 핵 가까이에서 전자 간 반발이 중요함.

→ 삼할로겐화인 분자의 결합각의 비교 :

$$PF_3 = 97.8^\circ < PCl_3 = 100.3^\circ < PBr_3 = 101.0^\circ < PI_3 = 102^\circ$$

→ P-X 결합의 이온성 때문이며, 상대적으로 더 전기음성인 플루오린 원자(F)는 중심 원자인 인 원자(P)으로부터 공유 전자쌍을 끌어당기기 때문에 수월하게 비공유 전자쌍이 확장함. 따라서 F-P-F의 결합각은 작아짐.

→ 주변 원자인 할로겐 원자의 반데르발스 반지름 효과로 설명하지 않음. 주변 원자의 크기가 증가하면서 동시에 결합 길이도 증가하기 때문에 반데르발스 반지름 효과가 상쇄됨.

→ 중심 원자가 동일하면 중심 원자와 바깥쪽 원자 사이의 전기음성도 값 차이가 가장 큰 분자의 결합각이 가장 작음.



⑨ 작은 원자인 질소 원자(N)와 산소 원자(O)에서 VSEPR 상호 작용이 중요함.

- 플루오르화물의 결합각은 수소화물의 결합각보다 작음.
- $NF_3 = 102.3^\circ < NH_3 = 107.2^\circ$
- $OF_2 = 103.1^\circ < OH_2 = 104.5^\circ$

분자	결합각 (°)	결합 길이 (pm)	분자	결합각 (°)	결합 길이 (pm)	분자	결합각 (°)	결합 길이 (pm)	분자	결합각 (°)	결합 길이 (pm)
H <sub>2</sub> O	104.5	97	OF <sub>2</sub>	103.3	96	OCl <sub>2</sub>	110.9	170			
H <sub>2</sub> S	92.1	135	SF <sub>2</sub>	98.0	159	SCl <sub>2</sub>	102.7	201			
H <sub>2</sub> Se	90.6	146				SeCl <sub>2</sub>	99.6	216			
H <sub>2</sub> Te	90.2	169				TeCl <sub>2</sub>	97.0	233			
NH <sub>3</sub>	106.6	101.5	NF <sub>3</sub>	102.2	137	NCl <sub>3</sub>	106.8	175			
PH <sub>3</sub>	93.2	142	PF <sub>3</sub>	97.8	157	PCl <sub>3</sub>	100.3	204	PBr <sub>3</sub>	101.0	220
AsH <sub>3</sub>	92.1	151.9	AsF <sub>3</sub>	95.8	170.6	AsCl <sub>3</sub>	98.9	217	AsBr <sub>3</sub>	99.8	236
SbH <sub>3</sub>	91.6	170.7	SbF <sub>3</sub>	87.3	192	SbCl <sub>3</sub>	97.2	233	SbBr <sub>3</sub>	98.2	249

표. 결합각과 결합 길이.

⑩ Gillespie의 제안

- 공유 전자쌍에 비해 비공유 전자쌍의 확장은 비공유 전자쌍에 붙어있는 “ 존재하지 않는 지환기 ” 에 전기음성도가 전혀 없다고 하는 극단적인 예로 봄.

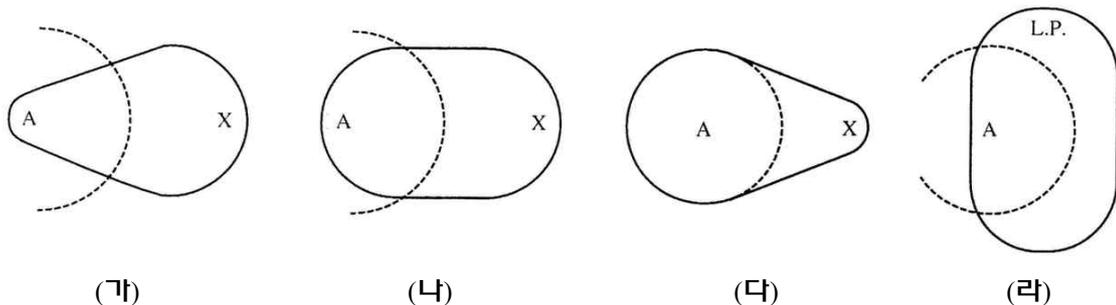


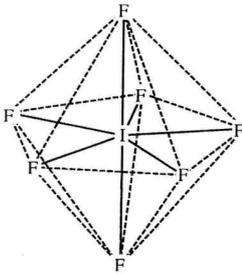
그림. X의 전기음성도 감소가 공유 전자쌍의 크기에 미치는 영향. (가) 전기음성도  $X > A$ , (나)  $X = A$ , (다)  $X < A$ , (라)  $X =$ 비공유 전자쌍이며, X의 유효 전기음성도는 0임.

⑪ 크기 효과의 예

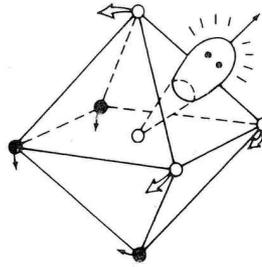
- $N(CH_3)_3$ 와  $N(CF_3)_3$ 의  $\angle C-N-C$  결합각의 비교
- VSEPR만 고려할 경우 전기음성도가 더 큰  $CF_3$  그룹이  $CH_3$  그룹보다 전자를 더 세게 끌어당기기 때문에 더 작은 결합각을 보일 것이 예측됨.
- 실제 :  $N(CH_3)_3$ 는  $110.9^\circ$ 이며,  $N(CF_3)_3$ 는  $117.9^\circ$ 임. 이 경우에는  $CF_3$ 가  $CH_3$ 보다 크기 효과가 더 큼.
- 바깥쪽 원자단에 대한 전기음성도 효과와 크기 효과가 상충될 경우, 예측이 어려움.

Molecule	C—N—C Angle (°)
$N(CH_3)_3$	110.9
$N(CF_3)_3$	117.9

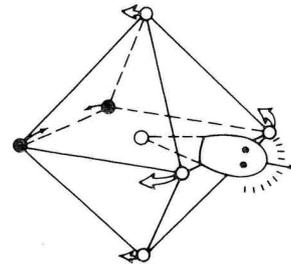
- ⑫ 분자 구조에 대한 VSEPR 모형 적용의 문제점
- ① XeF<sub>6</sub> 분자의 구조 : 공유 전자쌍 6개와 비공유 전자쌍 1개임.
- ② Gillespie의 제안(3가지 구조를 제안)
- 이종오각쌍뿔(XeF<sub>6</sub> 실험적으로 불가능함)
  - 일그러진 팔면체
  - 일그러진 삼각 프리즘



(가)



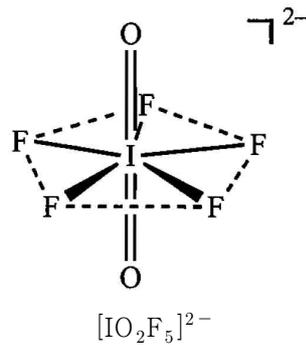
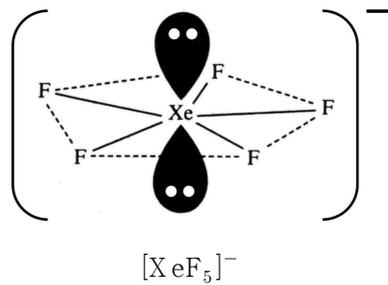
(나)



(다)

그림. (가) IF<sub>7</sub>의 분자 구조. (나)와 (다)는 XeF<sub>6</sub>의 가능한 분자 구조. (나)는 비공유 전자쌍이 팔면체의 면에서 튀어나온 구조(가장 안정한 형태, C<sub>3v</sub>)이며, (다)는 비공유 전자쌍이 팔면체의 모서리에서 튀어나온 구조(C<sub>2v</sub>)임. 여기서 화살표는 비공유 전자쌍에 반발을 피하여 움직이는 플루오린 원자의 이동 방향임.

- ③ IF<sub>7</sub> : 이종오각쌍뿔 구조(D<sub>5h</sub>)
- ④ [XeF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> : D<sub>5h</sub>(비공유전자쌍의 수 : 2)
- ⑤ IO<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>2-</sup> : D<sub>5h</sub>(이중결합 산소 원자의 수 : 2)



## (2) 원자가 껍질 전자쌍 반발(VSEPR) 원리의 요약 및 적용의 예

- ① 입계수가 다른 경우 : 입계수가 많을수록 결합각이 작아짐.
- ② 입계수가 동일한 경우(예상된 입계수와 실제 입계수가 동일한 경우)
- ③ 동일한 주변 원자  
: 중심 원자의 전기음성도가 커질수록 공유 전자쌍의 반발이 커져 결합각이 증가함.
- ④ 동일한 중심 원자  
: 주변 원자의 전기음성도가 커질수록 공유 전자쌍의 반발이 감소하여 결합각이 감소함.
- ③ 입계수가 동일한 경우(예상된 입계수와 실제 입계수가 다른 경우)  
: 중심 원자에 비공유 전자쌍이 존재하면서 주변 원자단에 존재하는 3주기 원자가 중심 원자와 결합되어 있을 경우, 입계수 1개의 감소가 일어나 결합각이 더 큰 값을 가짐.