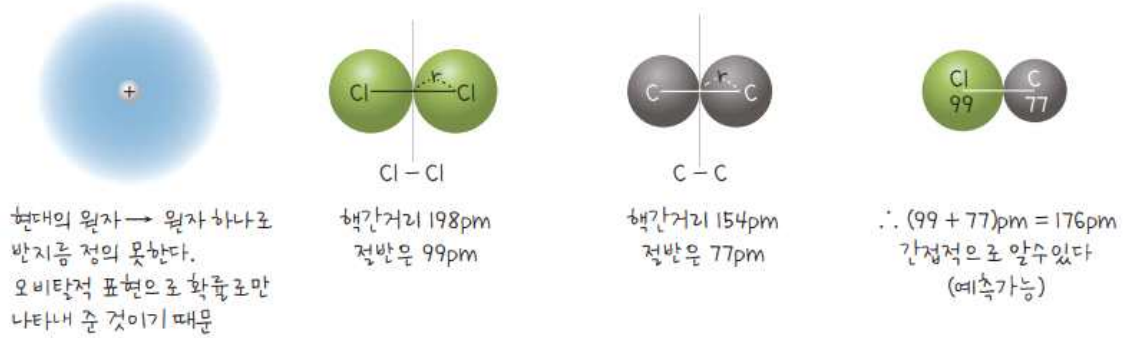


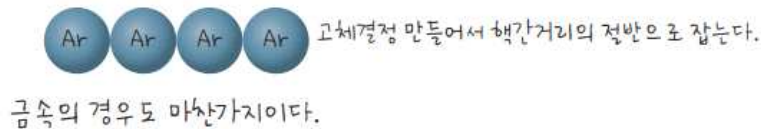
06. 주기적 성질, 이온결합

● 원자반지름

① 정의 : 분자 상태(단일결합인 경우에만)에서의 핵간 거리의 절반



※ 분자를 형성시키지 않는 공유결합 불가능한 비활성 기체나 금속의 경우에는?



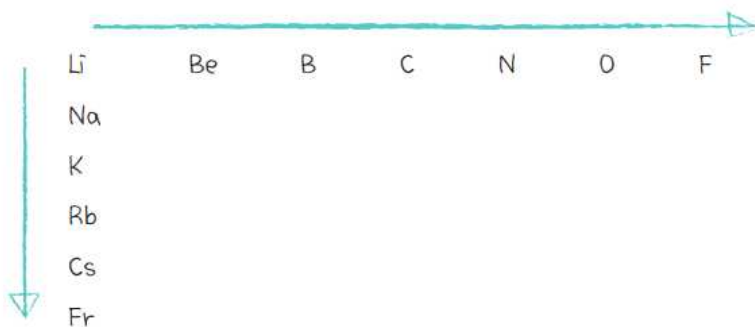
② 원자 반지름 결정인자

i) 전자껍질의 수 大 → 반지름 大

ii) 핵의 전하 大 (전자들을 안으로 끌어당긴다) → 반지름 小

iii) 전자간의 반발력 大 → 반지름 大

③ 주기성



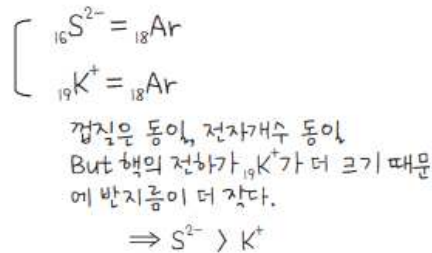
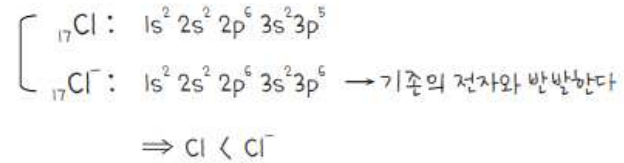
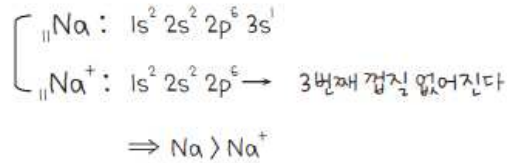
⌋ 같은 주기에서는 원자번호 증가할수록 반지름 작아진다.
(껍질은 같으나 유효핵전하가 증가하므로)

⌋

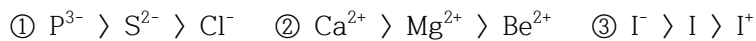
같은 족에서는 원자번호 증가할수록 반지름 커진다.
(전자껍질수가 증가하므로)

④ 이온 반지름

양이온 < 중성원자, 음이온 > 중성원자

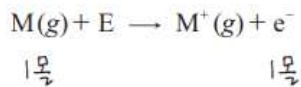


cf) 이온 반지름



● 이온화에너지(I.E.)

① 정의 : 중성기체 원자 1몰에서 에너지가 들어와서 양이온을 만들고 전자 1몰을 내놓아줄 때 흡수하는 에너지



- 양이온화 과정
- 흡열 과정
- 산화 과정

② 결정인자

i) 전자 껍질의 수 大 \rightarrow 전자와 핵간의 인력 약화 \rightarrow 에너지가 적게 들어와도 전자가 쉽게 튀어나간다

\rightarrow 이온화에너지 小

ii) 핵의 전하 大 \rightarrow 핵과 전자간의 인력 강해짐 \rightarrow 많은 에너지가 들어가야 전자가 튀어나간다 \rightarrow 이온화에너지 大

iii) 전자가리움 효과 小 \rightarrow 핵과 전자간의 인력 강해짐 \rightarrow 이온화에너지 大

③ 수소원자의 이온화에너지



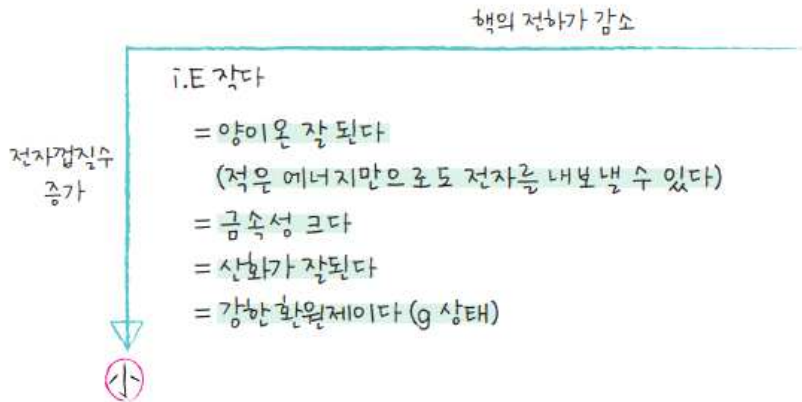
$$E = -1312 \frac{1}{n^2} \text{kJ}$$

$$\Delta E = E_{\infty} - E_i$$

$$= 0 - \left(-1312 \frac{1}{1^2} \right)$$

$$= 1312 \text{kJ} \text{ (측정값과 거의 같음)}$$

④ 주기성



※ (g) 상태에서 강한 환원제는 i.E 작을 것

Li (g)
Na (g)
K (g)
Rb (g)
Cs (g) ↓ 환원력 大, i.E 小

※ 금속에서의 환원력 순서

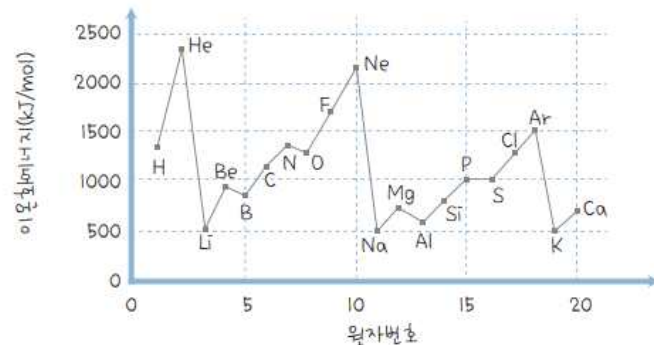
Li > K > Na

→ 표준 환원 전위(E°)가 가장 작기 때문에 (전기화학 18장에서 설명)

→ 금속에서는 E° 로 비교, gas 상태에서는 i.E.로 환원력을 비교해야 한다.

⑤ 이온화 에너지의 주기성과 예외

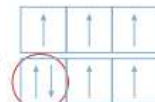
$\left[\begin{array}{l} \text{Be} \rightarrow \text{B} \downarrow \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \downarrow \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{l} \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \downarrow \\ \text{P} \rightarrow \text{S} \downarrow \end{array} \right]$
 위와 같은 때 이온화 에너지 감소한다



※ Why?

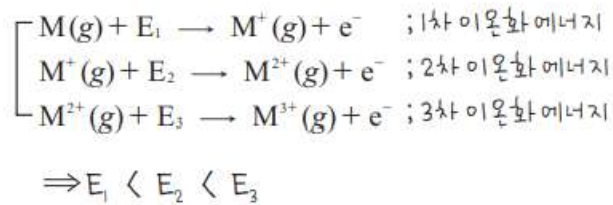
$\left[\begin{array}{l} {}_4\text{Be} \quad 1s^2 \quad 2s^2 \\ {}_5\text{B} \quad 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^1 \end{array} \right] \rightarrow$ 부껍질이 달라 쉽게 나간다

$\left[\begin{array}{l} {}_7\text{N} \quad 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^3 \\ {}_8\text{O} \quad 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^4 \end{array} \right]$



전자간 반발력 존재 → 적은 에너지로 전자가 쉽게 나올 수 있다

⑥ 순차적 이온화에너지



El Number	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E ₁	496	738	578	787	1012	1000	1251	1520
E ₂	4562	1451	1817	1577	1903	2251	2297	2665
E ₃	6912	7733	2745	3231	2912	3361	3822	2931
E ₄	9543	10,540	11,575	4356	4956	4564	5158	5770
E ₅	13,353	13,630	14,830	16,091	4273	7013	6540	7238
E ₆	16,610	17,995	18,376	19,784	22,223	8495	9458	8781
E ₇	20,114	21,703	23,293	23,783	25,397	27,106	11,020	11,995

i. E가 갑자기 증가한 곳을 찾는다

→ 몇 족 원소인지 확인할 수 있다.

<ex> E₂에서 갑자기 증가 → 원자가 전자 1개

E₃에서 갑자기 증가 → 원자가 전자 2개

E₄에서 갑자기 증가 → 원자가 전자 3개

❖ Why?

Na : 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ ; 원자가 전자 1개로 불안정

↓ E₁

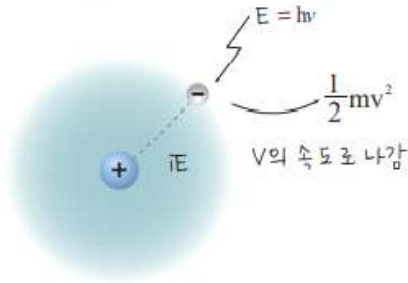
Na⁺ : 1s² 2s² 2p⁶ ; 안정한 배치 (Octet rule 만족)

↓ E₂

Na²⁺ : 1s² 2s² 2p⁵

⇒ E₁ <<< E₂

⑦ 광전자분광학



$$h\nu = i.E + \frac{1}{2}mv^2 \quad ; \text{에너지 보존의 법칙 성립}$$

→ $h\nu$ 와 $\frac{1}{2}mv^2$ 측정하면 $i.E$ 알 수 있다

※ 이온화에너지 이상으로 에너지를 주어야 전자가 튀어나갈 수 있다. (i.E.만큼은 버팀)

⑧ 2차 이온화 에너지의 예외

2차 이온화 에너지는 B^+ (Be과 동일한 전자배치)보다 C^+ (B와 동일한 전자배치)의 이온화 에너지가 더 작아지는 예외가 있고 O^+ (N과 동일한 전자배치)보다 F^+ (O와 동일한 전자배치)의 이온화 에너지가 더 작아지는 예외가 있다. 1차 이온화 에너지의 예외와 같은 원리이다.

● 전자친화도(E_{ea})

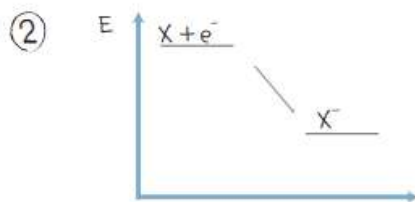
① 정의 : 중성기체 원자1몰에서 전자1몰이 들어와 음이온이 될 때 방출되는 에너지



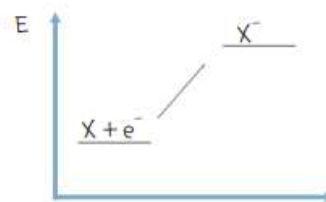
1몰 1몰

- 음이온화과정
- 방열과정
- 환원과정

※ 많은 열 방출 = 전자친화도 크다
= 음이온이 잘된다
= 전자와 친하다



방열과정
= 음이온 안정
= 전자와 친하다



흡열과정
= 음이온 불안정
= 전자와 친하지 않다

③ Z_{eff} 大 = 전자 잘 들어간다 = E_{ea} 大 = 음이온 안정 = 방열과정
 Z_{eff} 小 = 전자 잘 안 들어간다 = E_{ea} 小 = 음이온 불안정 = 흡열과정

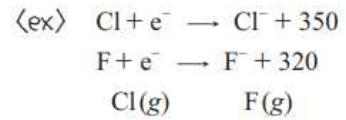
cf) Cl(g) 의 전자친화도 $E_{\text{ea}} = 350\text{kJ/mol}$ 이라면 $\text{Cl(g)} + e \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) + 350\text{kJ}$ 로서 음이온이 될 때 350kJ/mol 의 에너지를 방출한다는 의미이다. 교재에 따라 방출할 때 (-)부호를 쓰는 경우도 있으며 (-)의 의미성은 열을 방출한다는 의미밖에 없음을 기억하자.

④ 주기성 (≒ 전기 음성도)

E_{ea} 크다 = 음이온 잘 된다
 = 비금속성 크다
 = 전자와 친하다
 = 환원력이 잘 된다
 = 강한 산화제이다 (g)

E_{ea} (大)

※ (g) 상태에서 강한 산화제는 E_{ea} 가 큰 것이다



강한 산화제는? $350 > 320$

→ 원자나 이온의 경우에만 E_{ea} 를 비교 할 수 있다.

분자의 경우는 다르다

분자의 경우 강한 산화제는? $\text{Cl}_2 < \text{F}_2$

⑤ 주기성의 예외 : 2족, 18족, N

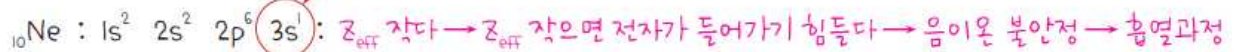
→ 전자와 친하지 않다 = 흡열과정이다 = $E_{\text{ea}} \approx 0$

i) 2족

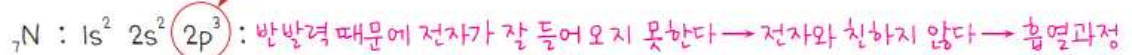


※ 유효핵전하 : $s > p > d > f$

ii) 18족



iii) N



⑥ 할로젠족의 전자친화도

$\text{Cl (g)} \uparrow$
 F (g)
 Br (g)
 I (g)
 전자친화도 大
 = 산화력 크다

$\text{F} \uparrow$
 Cl
 Br
 I
 전기음성도 大

분자 상태의 산화력 (E° 로 따짐 : E° 클수록 산화력 大)
 $\text{F}_2 \uparrow$
 Cl_2
 Br_2
 I_2

⇒ 전자친화도와 전기음성도는 완전히 같진 않다

※ Cl이 왜 F보다 전자 친화도 클까?

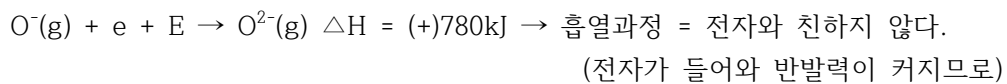
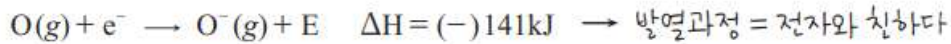
Cl은 F보다 반지름이 더 큰 3주기 원소이기 때문에 전자간의 반발을 완화시켜 Cl에 전자가 더 잘 들어 올 수 있다

※ 전자 친화도는 원자나 이온(g) 상태에서 따져주는 것이다



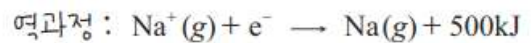
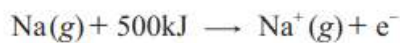
⑦ 음이온과 양이온의 전자친화도

i) 음이온의 전자 친화도

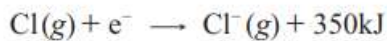


⇒ 음이온은 중성보다 전자와 친하지 않다.

ii) 양이온의 전자 친화도

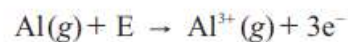


→ 많은 열을 방출한다 = 전자와 친하다

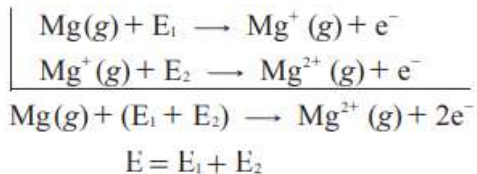


⇒ 양이온은 중성보다 무조건 전자와 더 친하다

⇒ 중성상태에서 $|IE| > |E_{ea}|$: 이온화에너지의 최소값은 전자친화도 최대값보다 크다.

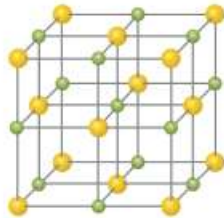


$$E = E_1 + E_2 + E_3$$



● 이온결합성 물질의 성질

① 이온결정은 고체이다.



< NaCl 고체 결정 모양 >

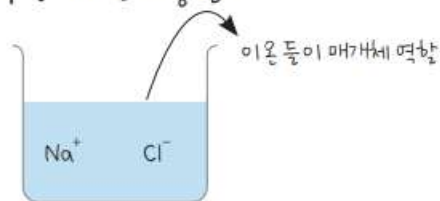
② 단단하다, 쉽게 부서진다, 휘발성 없다

③ 전기 전도성

※ 전기를 통한다는 것은 전자를 이동시킬 수 있는 매개체가 있다는 것!

- 고체 결정상태 : 전기 안 통한다

- 수용액 상태 : 전기 통한다



- 용융 상태(800°C에서 가능) : 전기 통한다

④ 이온결정의 녹는점과 끓는점 비교

이온 결정의 m.p, b.p 大 → 결합의 세기 大 ($F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$)



→ 양이온, 음이온 간의 결합 세기에 의존한다

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (q : \text{전하량} \quad r : \text{거리})$$

- 전하량 크면 m.p, b.p 크다

- 거리가 작으면 m.p, b.p 크다

※ 이온결정의 m.p, b.p 비교

① $\text{NaCl} < \text{NaF}$

$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad \text{Na}^+ + \text{F}^-$: 전하량은 같다, 이온 Size로 비교(F의 size가 작다) $\rightarrow \text{NaCl} < \text{NaF}$

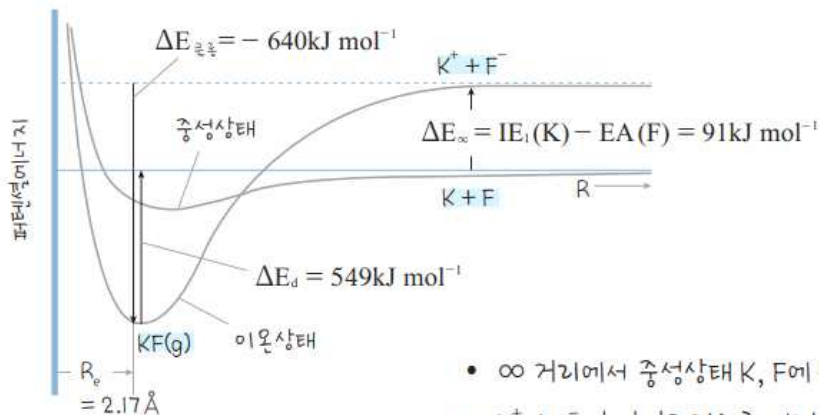
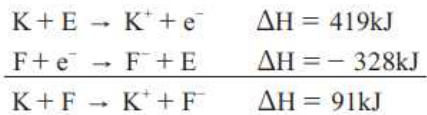
② $\text{MgO} > \text{CaO}$

$\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} \quad \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$: 전하량 같다, 이온 Size로 비교(Mg의 size가 작다) $\rightarrow \text{MgO} > \text{CaO}$

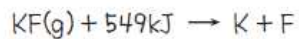
③ $\text{MgO} > \text{Na}_2\text{O}$

$\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} \quad 2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$: 전하량 MgO가 더 크다 $\rightarrow \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O}$

● 쿨롱 안정화 에너지



- ∞ 거리에서 중성상태 K, F에 91kJ 가하면 K^+ , F^- 가 된다.
- K^+ 와 F^- 가 가까워질수록 인력이 작용하여 에너지 낮아진다.
- 에너지 최저점에서는 KF(g)라 부르는 이온결합성 물질이 만들어진다.
- 에너지 최저점보다 더 가까이 접근하면 핵간 반발력이 생겨 에너지가 높아진다.
- K^+ 와 F^- 가 만나서 안정화되는 640kJ을 쿨롱 안정화 에너지라 한다.



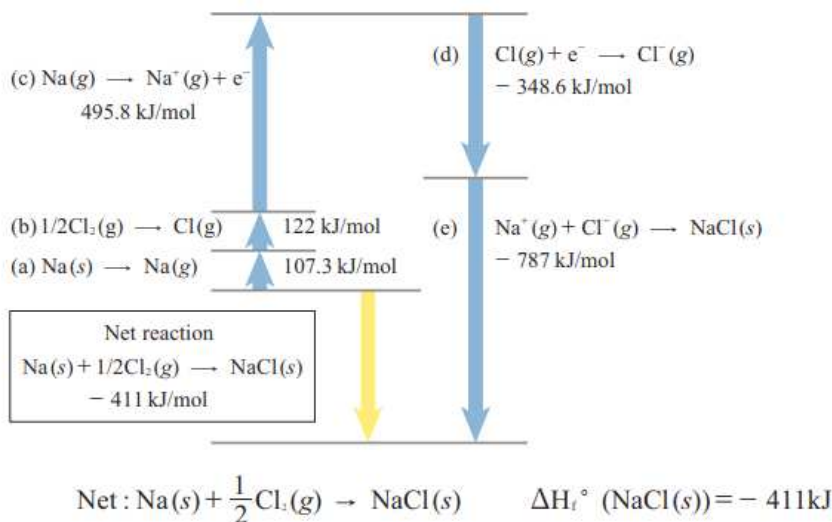
※ ∞ 거리에서 중성K, 중성F가 K^+ , F^- 보다 더 안정하다

- $\text{K(g)} + \text{F(g)} + (\text{i.E} - \text{E}_{\text{ea}}) \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$ 이며 이온화 에너지의 절대값이 전자친화도의 절대값보다 크기 때문에 $(\text{i.E} - \text{E}_{\text{ea}})$ 는 양의 값(+)이다.
- $\text{KF(g)} + 549\text{kJ} \rightarrow \text{K(g)} + \text{F(g)}$ 가 성립한다.
- $\text{K}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{KF(g)} + 640\text{kJ}$ (쿨롱안정화에너지)로서 양이온, 음이온, 이온 쌍 모두 상태가 기체(g)임을 명심할 것

Born-haber cycle

: 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소에서 이온 결합성 물질 1몰을 생성시키는 과정의 에너지 변화를 추적하는 과정

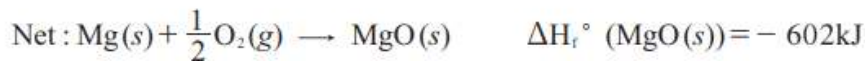
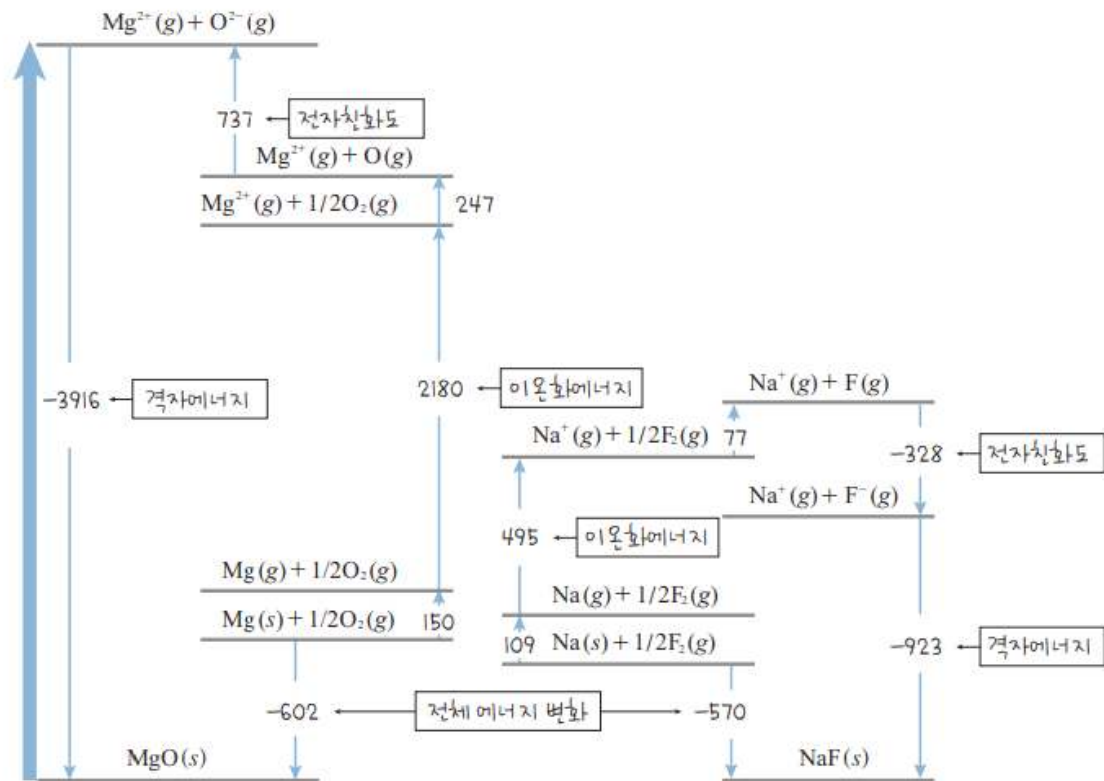
i) NaCl



①	$\text{Na}(s) \rightarrow \text{Na}(g)$	승화열 (흡열)
②	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g)$ $\text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{Cl}(g)$	$\frac{\text{결합해리에너지}}{2}$ (흡열) 결합해리에너지
③	$\text{Na}(g) + E \rightarrow \text{Na}^+(g) + e^-$	이온화에너지 (흡열)
④	$\text{Cl}(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(g) + E$	전자친화도 (발열)
⑤	$\text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{NaCl}(s)$	격자에너지

- $\text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{NaCl}(s) + \text{격자에너지}$ 로서 해당 성분 이온에서 이온결정을 생성시킬 때에는 격자에너지는 발열이고, 양이온과 음이온의 상태는 기체(g)이나 이온결정의 상태는 고체(s)임을 명심할 것
- $\text{NaCl}(s) + \text{격자에너지} \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ 이온결정이 해당 성분 이온으로 분해될 때에는 격자에너지는 흡열이다.
- 본-하버 사이클은 승화열, 결합해리에너지, 이온화에너지, 전자친화도, 격자에너지, 표준생성열(ΔH_f°)중 5가지 값을 알면 나머지 하나를 계산할 수 있도록 해준다.

- MgO와 NaF의 Born-Haber 사이클 비교



①	$\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg(g)}$	승화열 (흡열)
②	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O(g)}$ \times 결합해리에너지 $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O(g)}$	$\frac{\text{결합해리에너지}}{2}$ (흡열)
③	$\text{Mg(g)} + E_1 \rightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) + e^-$ $\text{Mg}^+(\text{g}) + E_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + e^-$ $\text{Mg(g)} + E_1 + E_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2e^-$	이온화에너지 (흡열)
④	$\text{O(g)} + e^- \rightarrow \text{O}^-(\text{g}) + E \quad \Delta H = -170\text{kJ}$ $\text{O}^-(\text{g}) + e^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H = 780\text{kJ}$ $\text{O(g)} + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H = 610\text{kJ}$	전자친화도 (흡열)
⑤	$\text{Mg}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)} \quad \Delta H = -3916\text{kJ}$	격자에너지

- O(g)의 1차 전자친화도는 발열이나, 2차 전자친화도 즉 $O^-(g) + e \rightarrow O^{2-}(g)$ 과정이 흡열이므로 전체적으로 $O(g) + 2e \rightarrow O^{2-}(g)$ 과정은 흡열이다.
- Mg(g)의 1차 이온화 에너지와 2차 이온화 에너지를 더한 값이 2180kJ이므로 1차 이온화 에너지는 그 절반값인 1090kJ보다 작음을 알 수 있고 2차 이온화 에너지는 그 절반 값인 1090kJ보다 크다는 것을 알 수 있다.
- $\Delta H_f^\circ(Mg^{2+}(g))$ 는 $Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(g) + 2e$ 반응식에 해당하는 반응열이며 $Mg(s) + 150kJ(\text{승화열}) \rightarrow Mg(g)$ 과 $Mg(g) + 2180kJ \rightarrow Mg^{2+}(g) + 2e$ 을 더한 값이므로 2330kJ/mol이다.

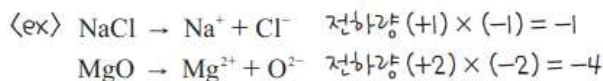
● 격자 에너지

: 고체 내 이온들 간의 정전기적 인력의 합

$$-U = k \frac{q_1 q_2}{r}$$

→ 전하량 클수록, 거리가 작을수록 大

- 격자 에너지는 흡열, 발열이 정해져 있지 않다
- 부호에 (-) 곱하는 이유는 $q_1 \times q_2$ 가 (-) 값이기 때문에 (+)를 만들어 주기 위함이다.
- 이온 결정의 m.p, b.p 큰 경향과 같다



→ MgO는 NaCl에 비해(거리를 무시하면) 격자에너지가 약 4배 클 것이다. 그리고 m.p, b.p 또한 클 것이다.

cf) 격자에너지 앞의 부호인 (-)에 의미를 두지 말 것, 이온의 전하량이 (+), (-)이므로 둘을 곱한 값은 (-)이므로 (-)를 사용한 것에 지나지 않는다.

위의 식에서 볼 수 있듯이 격자에너지는 전하량에 비례하고 거리에 반비례한다. 즉, 전하량이 같은 경우에는 거리가 짧을수록 격자에너지가 크고, 전하가 큰 이온성 화합물은 작은 전하의 화합물보다 더 큰 격자 에너지를 가진다.

〈예〉 $LiF > NaF > KF, AlI_3 > MgI_2 > NaI$

$LiF > LiCl > LiBr$