

## 第2章 化学結合

[この章の学習目標] 化合物の結合様式に関する知識

### (1) 共有結合

共有結合 (covalent bond)

混成軌道 (hybrid orbital),  $sp^3$  混成軌道,  $sp^2$  混成軌道,  $sp$  混成軌道

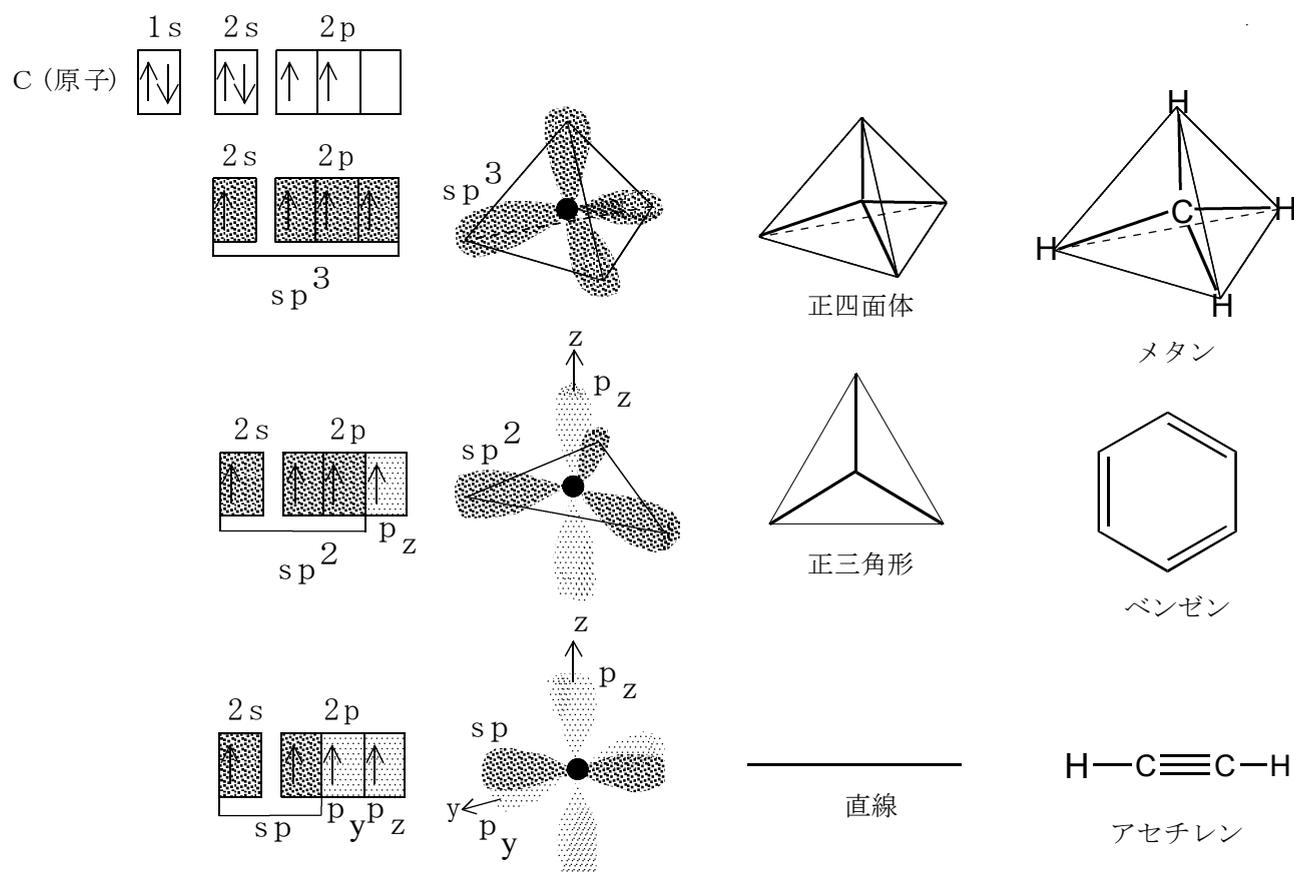


図1. 炭素原子の混成軌道と化合物

[補足1] 混成軌道の関数

$sp^3$  混成軌道

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \phi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2} \phi_{2p_x}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} \phi_{2s} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi_{2p_x} + \sqrt{2/3} \phi_{2p_z}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} \phi_{2s} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_z}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} \phi_{2s} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_z}$$

$sp^2$  混成軌道

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} + \sqrt{2/3} \phi_{2p_x}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$

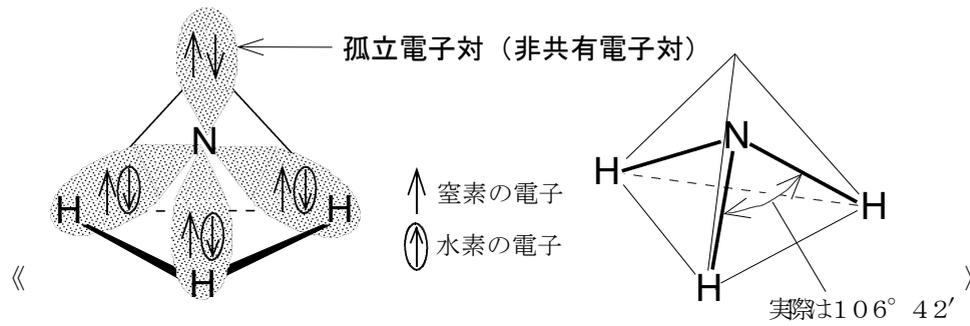
$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$

$sp$  混成軌道

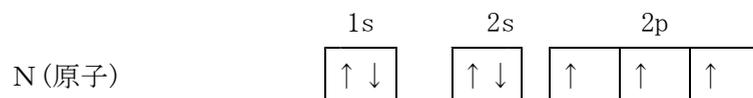
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_x}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_x}$$

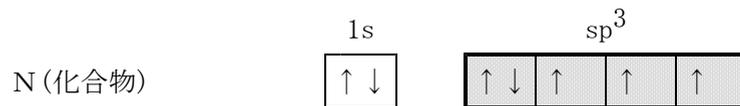
[問1] アンモニア(NH<sub>3</sub>)の窒素原子(原子番号:7)は、2s、2pに5個の電子を持っている。この電子が、sp<sup>3</sup>混成軌道を取っている。sp<sup>3</sup>  そのうちの1つは2個の電子が対を形成している(孤立電子対, 非共有電子対)。残りの3つは不対である。その3つの不対の電子が、水素原子と共有結合を形成している。アンモニアの立体構造を書け。



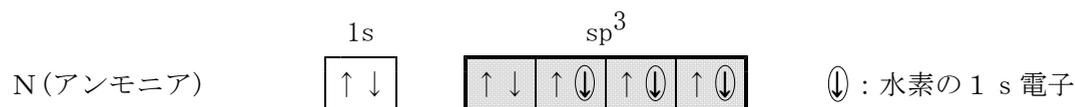
[補足2] アンモニアの中心原子は窒素である。窒素原子の電子配置は、



である。化合物(アンモニア)を形成するときには、



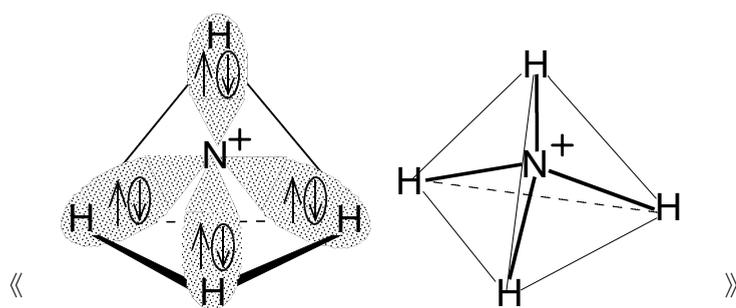
2sと2pで、sp<sup>3</sup>混成軌道を形成し、その不対の電子があるところに、水素の1s電子が共有する形で入る。



sp<sup>3</sup>混成軌道の「↑⊕」: N-H共有結合(σ結合)

sp<sup>3</sup>混成軌道の「↑↓」: 孤立電子対(非共有電子対)

[問2] アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)は、例えば、塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)を水に溶解すると生じるイオンである。(正確には、塩化アンモニウムは、アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)と塩素イオン(Cl<sup>-</sup>)とが1:1の割合でイオン結合をした結晶であり、水に溶けたときは、それらのイオンが水に遊離しただけである。)このアンモニウムイオンの場合には、窒素原子(原子番号:7)が電子を1個失ったN<sup>+</sup>の電子配置を基にして、混成軌道を考えると良い。すなわち、このN<sup>+</sup>が「4個の水素原子」と共有結合をして、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>となっている。アンモニウムイオンの立体構造を書け。

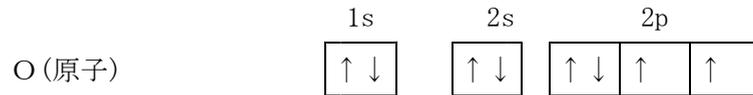


[問3] 二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は、O=C=Oの形で、直線分子である。炭素原子(原子番号:6)の2s、2pの4個の電子のうち、2個がsp混成軌道を形成しているとして、その形状をうまく説明せよ。

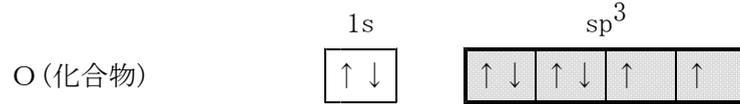
[補足3] 中心原子の炭素の「2s」と「2p<sub>x</sub>」がsp混成軌道を形成し、2個の酸素原子のそれぞれと電子を共有している(σ結合)。残りの「2p<sub>y</sub>」と「2p<sub>z</sub>」は、2個の酸素原子のそれぞれと、π結合を形成している。σ結合とπ結合をあわせて、CとOの間は二重結合である。

[問4] 水(H<sub>2</sub>O)は、H-O-Hの形が直線ではなくて、V字型(くの字型)をしていて、そのH-O-Hの角度は、104° 30'である。sp<sup>3</sup>混成軌道を形成しているとして、その形状をうまく説明せよ。

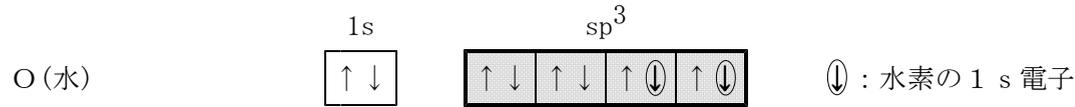
[補足4]  $\text{H}_2\text{O}$ の中心原子は酸素である。酸素原子の電子配置は、



である。化合物( $\text{H}_2\text{O}$ )を形成するときには、



2sと2pで、 $sp^3$ 混成軌道を形成し、不對の電子があるところに、水素の1s電子が共有する形で入る。



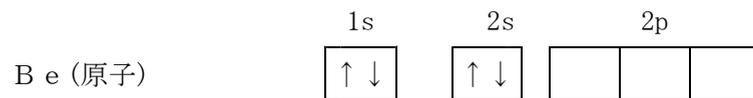
$sp^3$ 混成軌道の「 $\uparrow\downarrow$ 」: O-H共有結合 ( $\sigma$ 結合)

$sp^3$ 混成軌道の「 $\uparrow\downarrow$ 」: 孤立電子対 (非共有電子対)

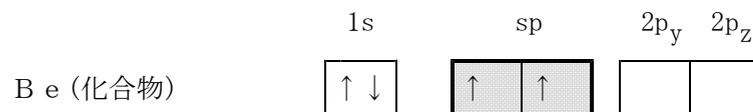
正四面体構造で、O-H結合の共有電子と孤立電子対との間での反発により、角度が変化している。

[問5] 塩化ベリリウム( $\text{BeCl}_2$ )は、ベリリウム原子を中心にして、2個の塩素原子が結合している。ベリリウム原子 (原子番号: 4) の混成軌道から、その分子の形状を推定せよ。 《直線状の分子》

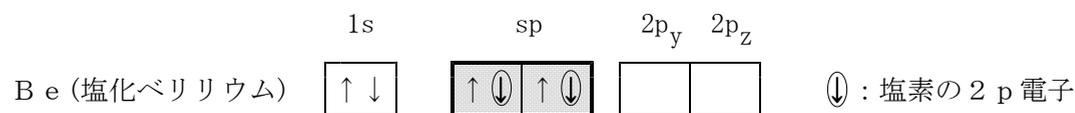
[補足5]  $\text{BeCl}_2$ の中心原子はベリリウムである。ベリリウム原子の電子配置は、



である。化合物( $\text{BeCl}_2$ )を形成するときには、



2sと $2p_x$ で、 $sp$ 混成軌道を形成し、その不對の電子があるところに、塩素の2p電子が共有する形で入る。



[問6] 三フッ化ホウ素( $\text{BF}_3$ )は、ホウ素原子を中心にして、3個のフッ素原子が結合している。ホウ素原子 (原子番号: 5) の混成軌道から、その分子の形状を推定せよ。 《120度の角度からなる正三角形の分子》

[問7]  $sp^3d$ 混成軌道 ( $dsp^3$ 混成軌道) は三角両錐形、 $sp^3d^2$ 混成軌道 ( $d^2sp^3$ 混成軌道) は正八面体形である。つぎの化合物 (カッコ内は、中心原子, 原子番号, 混成軌道, 補足事項) の形状を書け。

(a)  $\text{BCl}_3$  (B, 5,  $sp^2$ ), (b)  $\text{CCl}_4$  (C, 12,  $sp^3$ ),

(c)  $\text{H}_2\text{S}$  (S, 16,  $sp^3$ , 2組の孤立電子対), (d)  $\text{NH}_4^+$  ( $sp^3$ ),

(e)  $\text{HgCl}_2$  (Hg, 80,  $sp$ ), (f)  $\text{PCl}_5$  (P, 15,  $sp^3d$ ),

(g)  $\text{SnCl}_2$  (Sn, 50,  $sp^2$ , 1組の孤立電子対), (h)  $\text{TlCl}_4$  (Tl, 81,  $sp^3d$ , 1組の孤立電子対)

(2) 金属結合

金属結合 (metallic bond)

体心立方格子 (body centered cubic, bcc)

面心立方格子 (face centered cubic, fcc)

六方最密充填 (hexagonal closest packing, hcp)

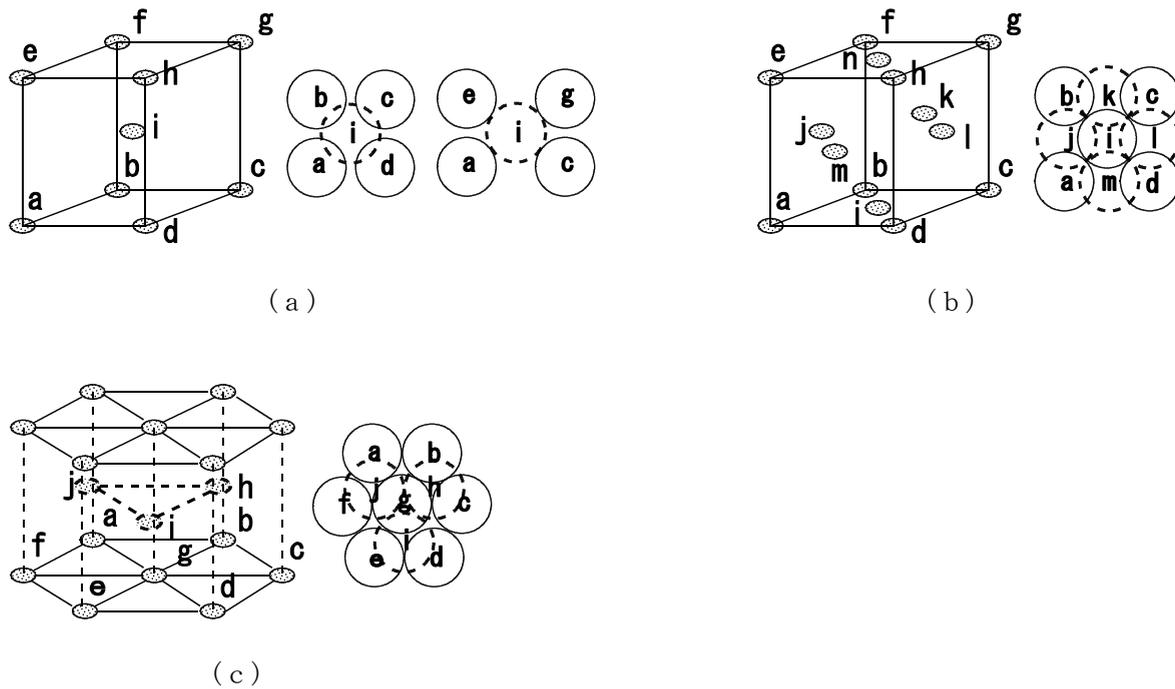


図2. 金属結合：体心立方格子(a)，面心立方格子(b)，六方最密充填(c)

[問8] 体心立方格子の単位格子に存在する原子の数を求めよ。 《 2個 》

[問9] バリウム(Ba)の金属結晶は体心立方格子構造で、その原子半径は0.224 nmである。金属バリウムの密度を求めよ。ただし、Baの原子量は137.33である。

[ヒント：原子半径を  $r$  とすると、体心立方格子における単位格子の長さは  $4\sqrt{3}r/3$  である。]

[実測値：  $3.51 \text{ g/cm}^3$ ] 《  $3.29 \text{ g/cm}^3$  》

[問10] 面心立方格子の単位格子に存在する原子の数を求めよ。 《 4個 》

[問11] ニッケル(Ni)の金属結晶は面心立方格子構造で、その原子半径は0.125 nmである。金属ニッケルの密度を求めよ。ただし、Niの原子量は58.69である。

[ヒント：原子半径を  $r$  とすると、面心立方格子における単位格子の長さは  $2\sqrt{2}r$  である。]

[実測値：  $8.902 \text{ g/cm}^3$ ] 《  $8.82 \text{ g/cm}^3$  》

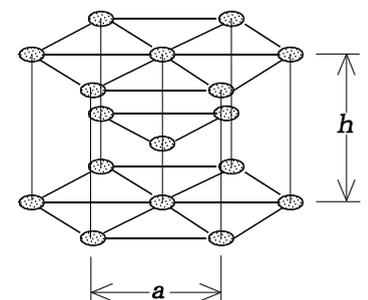
[問12] 六方最密充填の単位格子に存在する原子の数を求めよ。 《 6個 》

[問13] 亜鉛(Zn)の金属結晶は六方最密充填格子構造で、亜鉛の原子半径は0.137 nmである。金属亜鉛の密度を求めよ。ただし、Znの原子量は65.39である。

[実測値：  $7.13 \text{ g/cm}^3$ ]

[ヒント：原子半径を  $r$  とすると、右図で、 $a = 2r$ 、 $h = 4\sqrt{6}r/3$  となり、この単位格子の体積は  $24\sqrt{2}r^3$  である。]

《  $7.46 \text{ g/cm}^3$  》



(3) イオン結合

イオン結合 (ionic bond) , 電気陰性度 (electronegativity)

[問14] 2種類の元素が結合しているとき、それらの元素の電気陰性度の差が2.0より大きいとイオン結合であると見なされている。つぎの化合物は、イオン結合か？ ただし、電気陰性度は、 $K=0.8$ ,  $Ba=0.9$ ,  $Ca=1.0$ ,  $Mg=1.2$ ,  $H=2.1$ ,  $Br=2.8$ ,  $Cl=3.0$ ,  $N=3.0$ ,  $O=3.5$ ,  $F=4.0$  である。

(a)  $KCl$ , (b)  $NH_3$ , (c)  $CaF_2$ , (d)  $HBr$ , (e)  $MgO$ , (f)  $BaCl_2$

イオン結晶 (ionic crystal) , 単位格子 (unit cell) , クーロン力 (Coulomb's force)

岩塩型 :  $NaCl$

塩化セシウム型 :  $CsCl$

閃亜鉛鉱型 :  $ZnS$

ウルツ鉱型 :  $ZnO$

ヒ化ニッケル型 :  $NiAs$

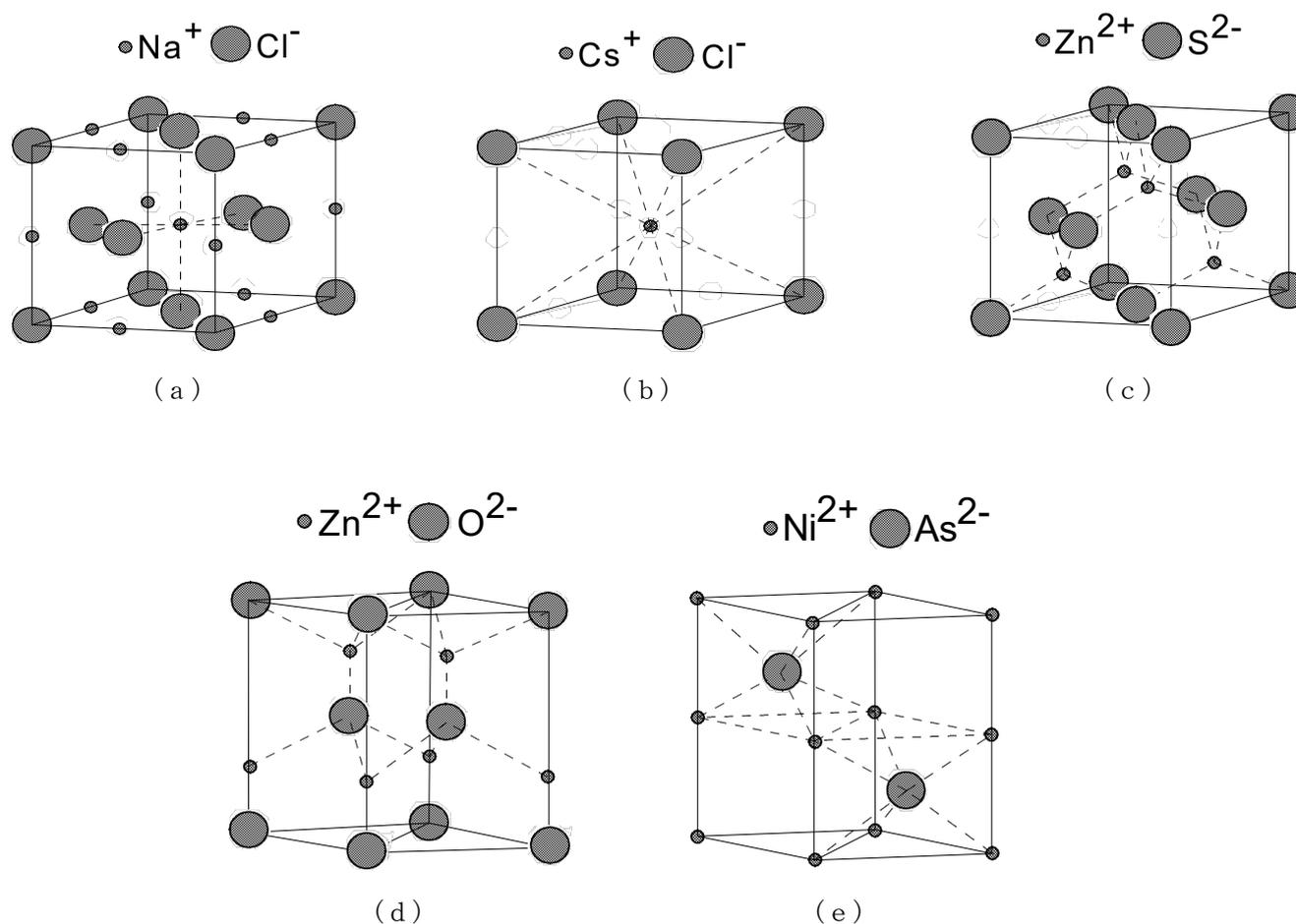


図3. 岩塩型(a), 塩化セシウム型(b), 閃亜鉛鉱型(c), ウルツ鉱型(d), ヒ化ニッケル型(e)

[問15] 塩化セシウム型の場合について、単位格子に属している原子の数を求めてみる。中心の原子（例えば、セシウムイオン）は1個。単位格子の角にある原子（例えば、塩素イオン）はそれぞれの原子は単位格子に $1/8$ だけ属していて、それが合計8個あるから、全体で1個。したがって、 $Cs^+ : Cl^- = 1 : 1$  である。岩塩型、閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型、ヒ化ニッケル型の場合について、単位格子に属している原子の数を求めよ。

[問16] 塩化セシウム型の場合について、各イオンの配位数を求めてみる。図から、セシウムイオンの配位数は8であり、塩素イオンの配位数も8であることがわかる。岩塩型、閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型、ヒ化ニッケル型の場合について、各イオンの配位数を求めよ。

(4) 配位結合

配位結合 (coordinate bond), 配位子 (ligand), 常磁性 (paramagnetism), 反磁性 (diamagnetism)

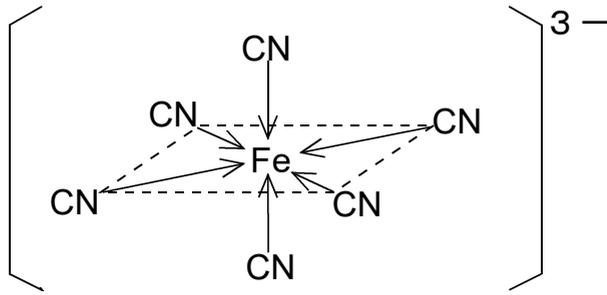


図4. ヘキサシアノ鉄(III)イオン

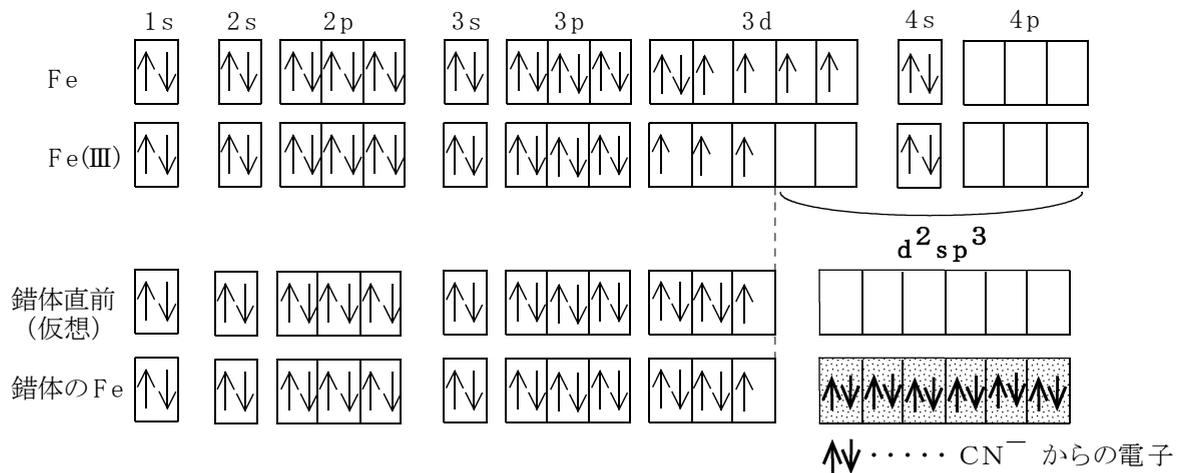


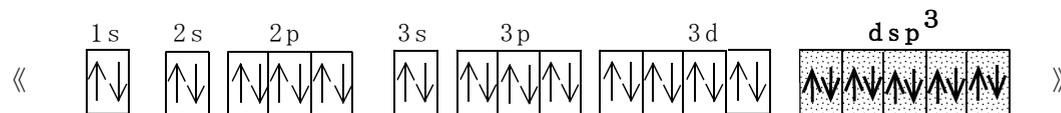
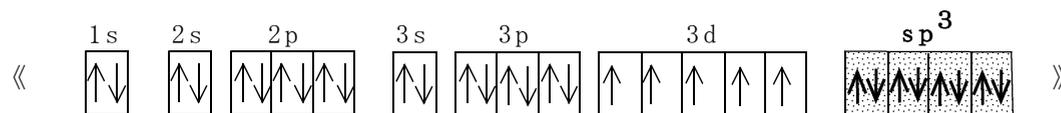
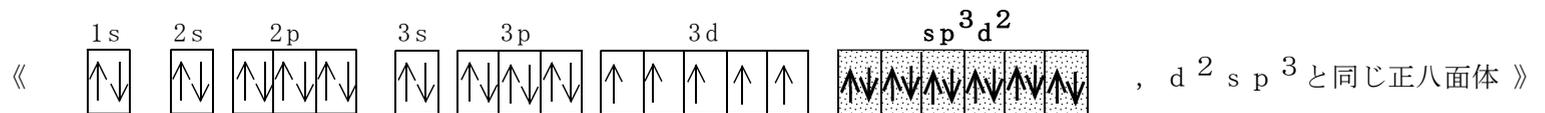
図5. 錯体中の鉄(III)イオンの電子配置

[問17]  $Fe^{3+}$ が6個の水分子と配位結合するとき、 $sp^3d^2$ 混成軌道(外軌道錯体)をとる。この場合、3d軌道の電子は、すべて不対電子の状態である。

(a) 錯体になっている $Fe(III)$ の電子配置を書き、この錯体が常磁性であることを確認せよ。

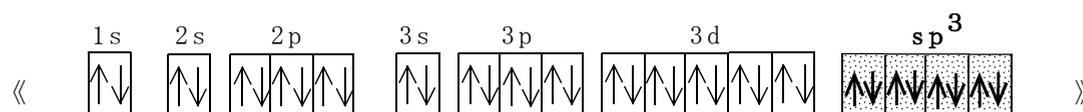
(b) 錯体の構造を描け。

(c) シアノ配位子(シアニ化物イオン,  $CN^-$ )による錯体の場合は内軌道錯体である。錯体の電子配置の違いを確認せよ。



(a) 錯体になっている $Ni(0)$ の電子配置を書き、この錯体が常磁性か、それとも反磁性かを判定せよ。

(b) この錯体の構造を描け。

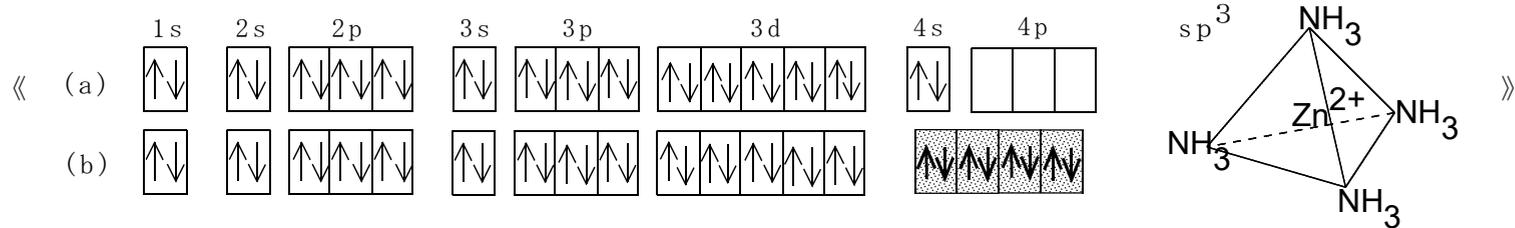


[問21] 4個のNH<sub>3</sub>がZn<sup>2+</sup>に配位して錯体が生成する。つぎの間に答えよ。

(a) 亜鉛の原子番号は30である。電子配置は、原子の状態では、1s(2個)、2s(2個)、2p(6個)、3s(2個)、3p(6個)、3d(10個)、4s(2個)である。亜鉛の電子状態を図示せよ。

(b) 亜鉛の錯体は、4sと4pの電子軌道が混成したsp<sup>3</sup>混成軌道に、配位子の電子対が入って形成される。そのときの亜鉛の電子状態を図示せよ。

(c) 配位子としてNH<sub>3</sub>を使ったときの錯体の構造を描け。



[問22] Ni<sup>2+</sup>は、dsp<sup>2</sup>混成軌道(正四角形)に、配位子の電子対が入ることによって錯体が生成する。

(a) 錯体になっているNi(II)の電子配置を書き、この錯体が常磁性か、それとも反磁性かを判定せよ。

(b) Ni(II)に4個のCN<sup>-</sup>が配位した[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の構造を描け。

### (5) 水素結合

水素結合 (hydrogen bond)

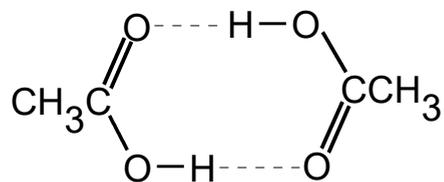


図6. 酢酸

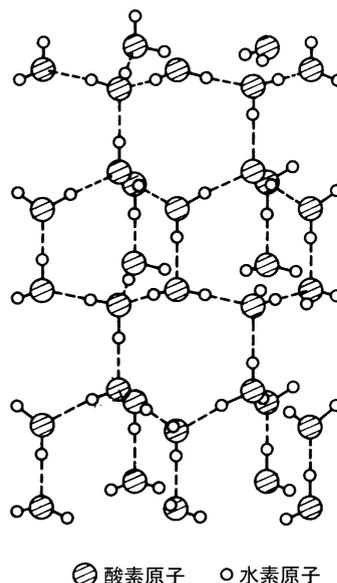


図7. 水

[問23] アンモニア水溶液中では、アンモニアの窒素原子と水の水素原子との間で水素結合が生じる。その様子を描け。

### (6) 化合物の極性

極性 (polarity)

[問24] 二酸化炭素はその分子の点対称性によって極性を持っていないが、水分子の形状はV字型(くの字型)であるので極性の分子である。つぎの化合物の極性の有無を、その形状から推定せよ。

(a) BeCl<sub>2</sub>, (b) BF<sub>3</sub>, (c) NH<sub>3</sub>

[問25] 極性の大小は、電気陰性度の差によって決まる。フッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)、臭化水素(HBr)、ヨウ化水素(HI)について、その極性の大きな方から述べよ。ただし、電気陰性度は、H=2.1, F=4.0, Cl=3.0, Br=2.8, I=2.5である。