

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

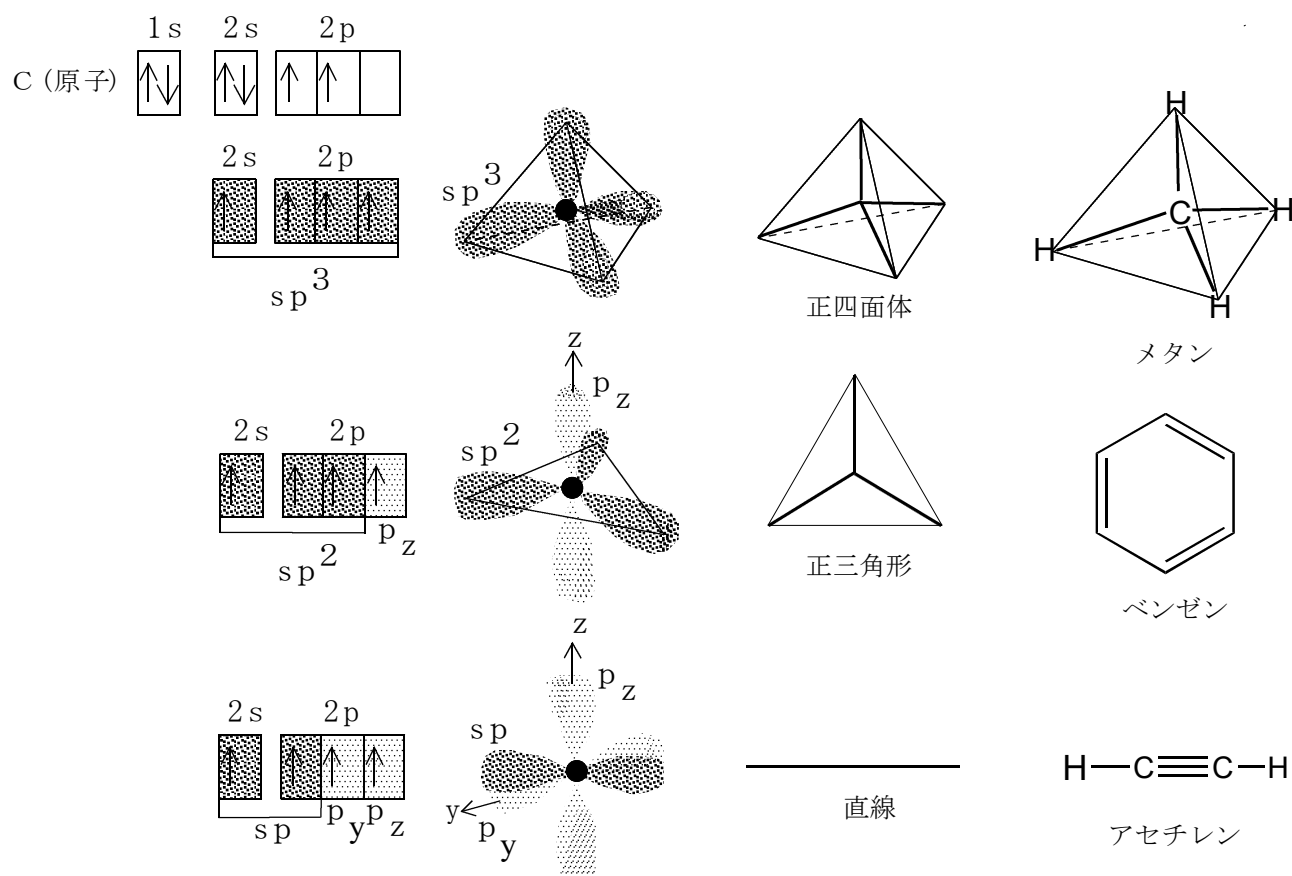


図1. 炭素原子の混成軌道と化合物

[補足1] 混成軌道の関数

sp^3 混成軌道

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

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

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

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

sp^2 混成軌道

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


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

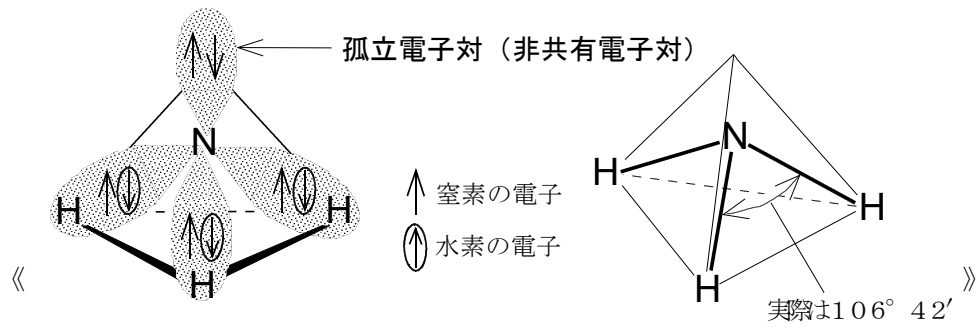
$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$

sp 混成軌道

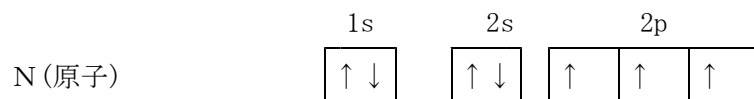
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_x}$$

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

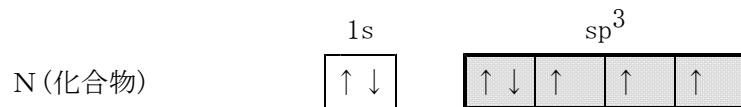
[問1] アンモニア(NH₃)の窒素原子(原子番号: 7)は、2s、2pに5個の電子を持っている。この電子が、sp³混成軌道を取っている。sp³  そのうちの1つは2個の電子が対を形成している(孤立電子対, 非共有電子対)。残りの3つは不対である。その3つの不対の電子が、水素原子と共有結合を形成している。アンモニアの立体構造を書け。



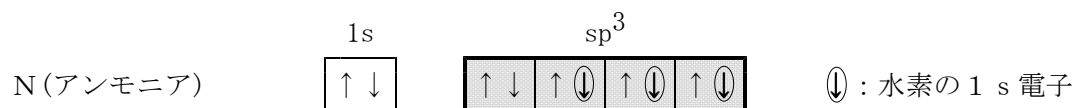
[補足2] アンモニアの中心原子は窒素である。窒素原子の電子配置は、



である。化合物(アンモニア)を形成するときには、



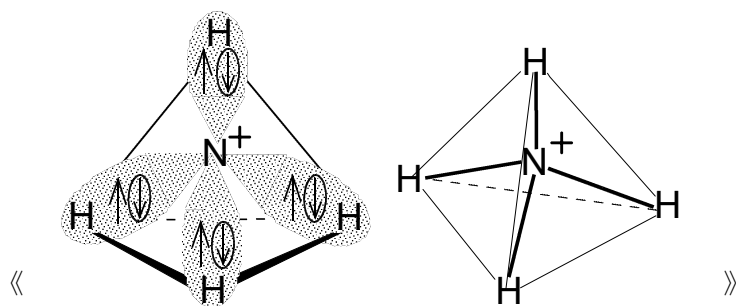
2sと2pで、sp³混成軌道を形成し、その不対の電子があるところに、水素の1s電子が共有する形で入る。



sp³混成軌道の「↑Ⓣ」: N-H共有結合(σ結合)

sp³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(NH₄⁺)は、例えば、塩化アンモニウム(NH₄Cl)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(NH₄⁺)と塩素イオン(Cl⁻)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⁺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⁺が「4個の水素原子」と共有結合をして、NH₄⁺となっている。アンモニウムイオンの立体構造を書け。

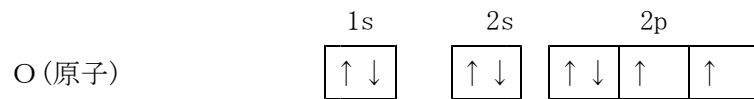


[問3] 二酸化炭素(CO₂)は、O=C=Oの形で、直線分子である。炭素原子(原子番号: 6)の2s、2pの4個の電子のうち、2個がsp混成軌道を形成しているとして、その形状をうまく説明せよ。

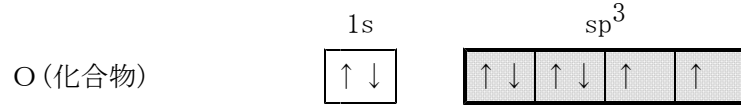
[補足3] 中心原子の炭素の「2s」と「2p_x」がsp混成軌道を形成し、2個の酸素原子のそれぞれと電子を共有している(σ結合)。残りの「2p_y」と「2p_z」は、2個の酸素原子のそれぞれと、π結合を形成している。σ結合とπ結合をあわせて、CとOの間は二重結合である。

[問4] 水(H₂O)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。sp³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。

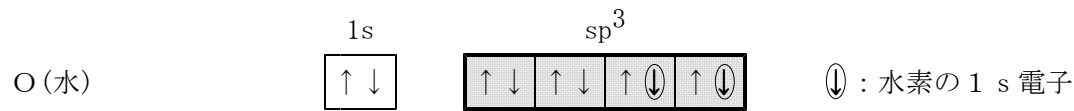
[補足4] H_2O の中心原子は酸素である。酸素原子の電子配置は、



である。化合物 (H_2O) 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。



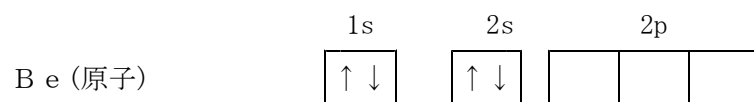
sp^3 混成軌道の「↑Ⓣ」: O-H 共有結合 (σ 結合)

sp^3 混成軌道の「↑↓」: 孤立電子対 (非共有電子対)

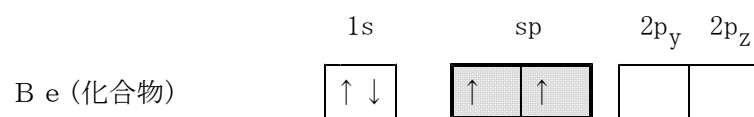
正四面体構造で、O-H 結合の共有電子と孤立電子対との間での反発により、角度が変化している。

[問5] 塩化ベリリウム (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 》

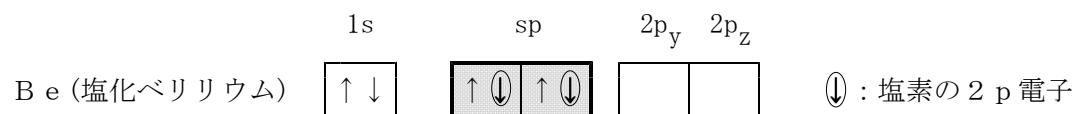
[補足5] BeCl_2 の中心原子はベリリウムである。ベリリウム原子の電子配置は、



である。化合物 (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 (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) BCl_3 (B, 5, sp^2), (b) CCl_4 (C, 12, sp^3),

(c) H_2S (S, 16, sp^3 , 2 組の孤立電子対), (d) NH_4^+ (sp^3),

(e) HgCl_2 (Hg, 80, sp), (f) PCl_5 (P, 15, sp^3d),

(g) SnCl_2 (Sn, 50, sp^2 , 1 組の孤立電子対), (h) 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)

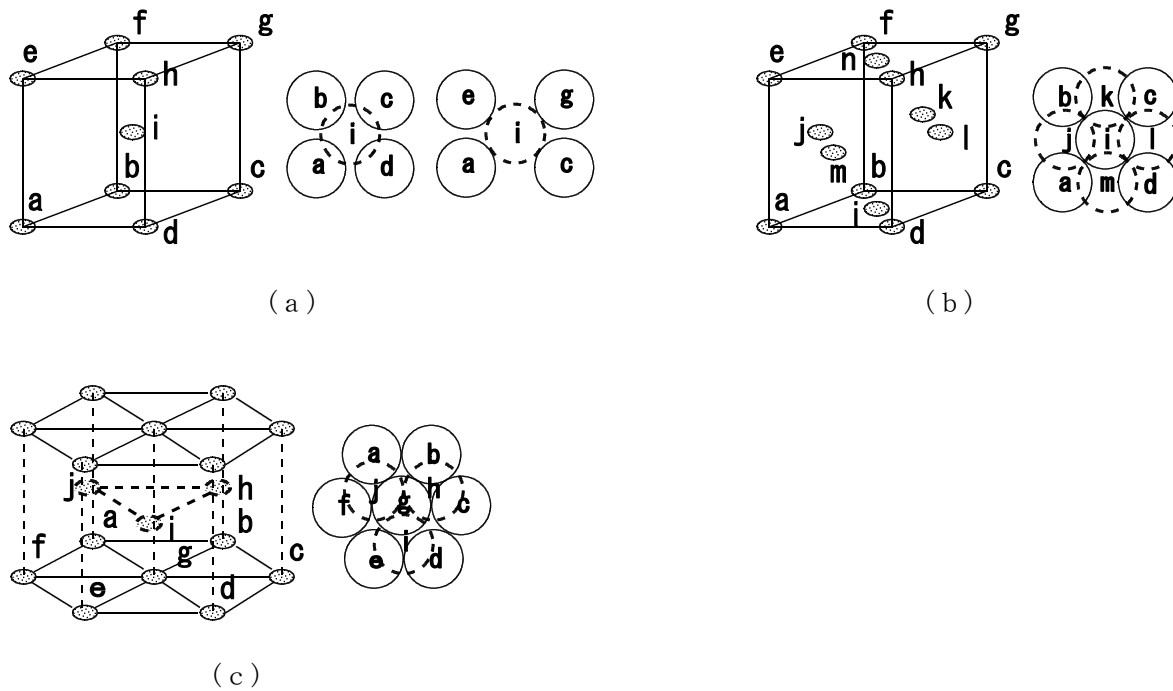


図2. 金属結合：体心立方格子(a)，面心立方格子(b)，六方最密充填(c)

[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 g/cm^3] 《 3.29 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 g/cm^3] 《 8.82 g/cm^3 》

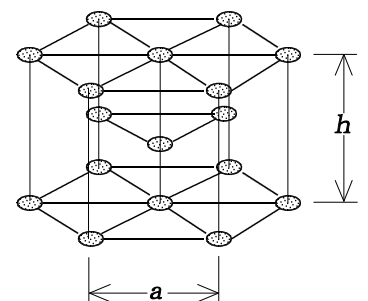
[問12] 六方最密充填の単位格子に存在する原子の数を求めよ。 《 6個 》

[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 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 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 : $NiAs$

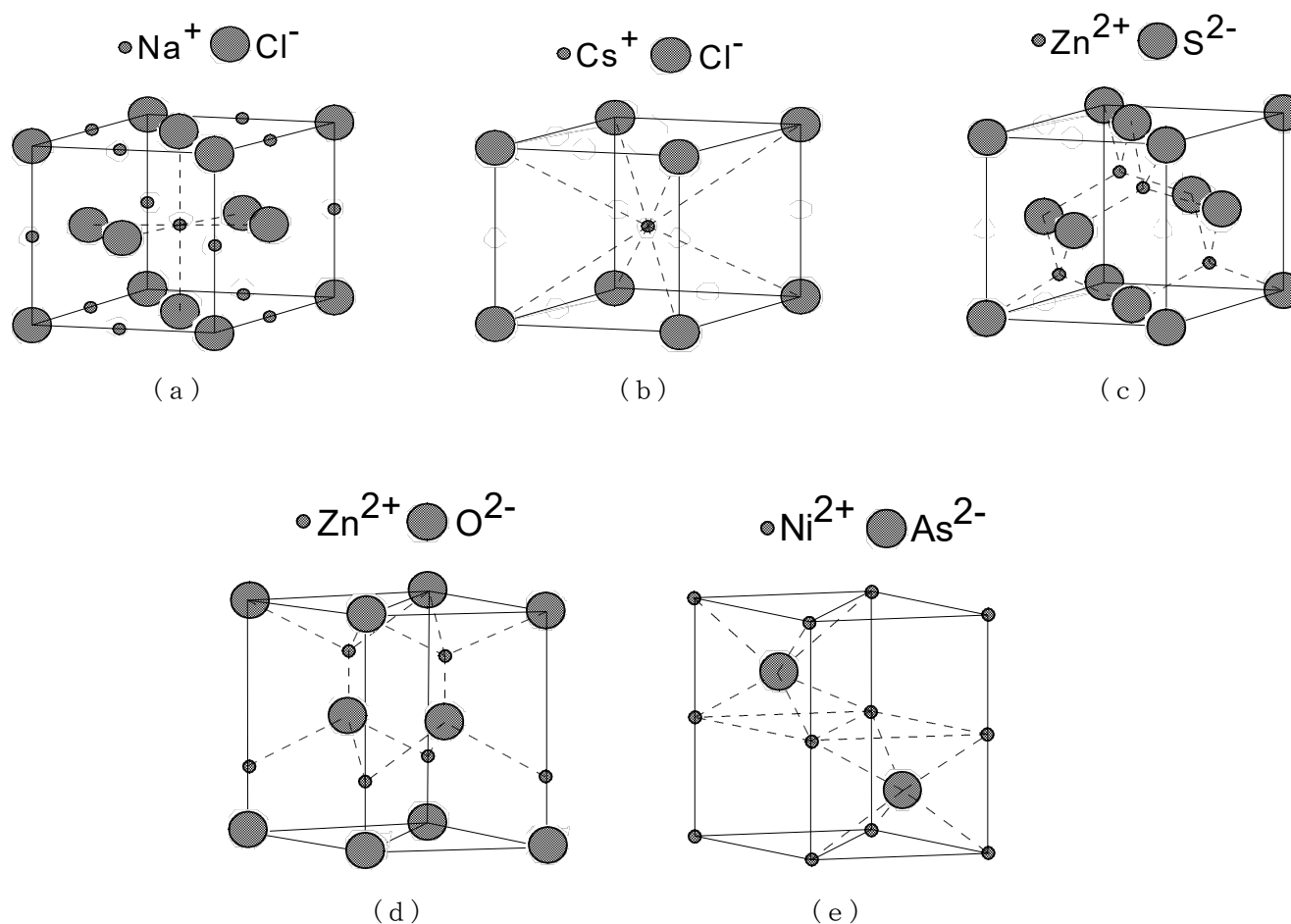


図3. 岩塩型(a), 塩化セシウム型(b), 閃亜鉛鉱型(c), ウルツ鉱型(d), ヒ化ニッケル型(e)

[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)

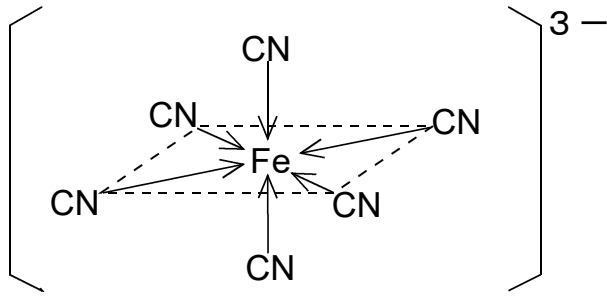


図4. ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)イオン

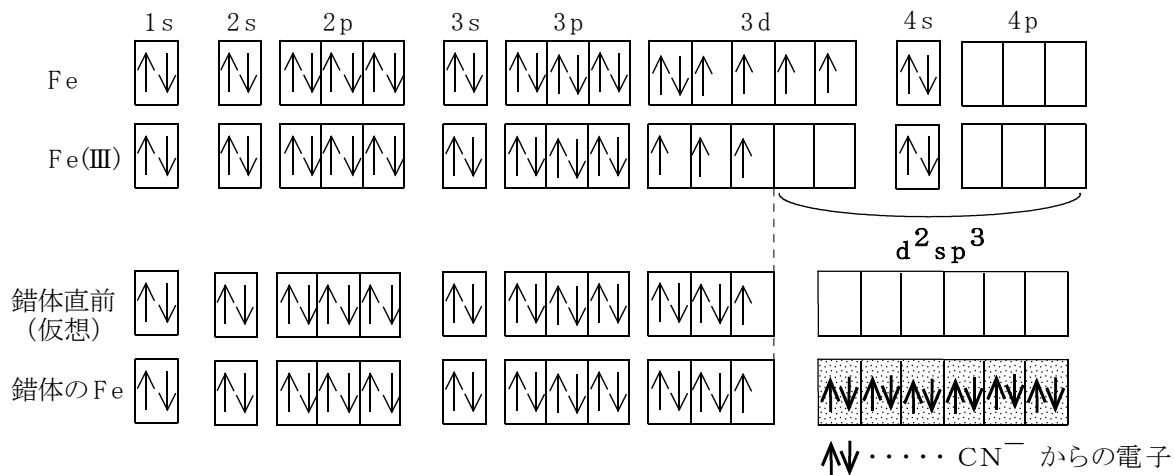


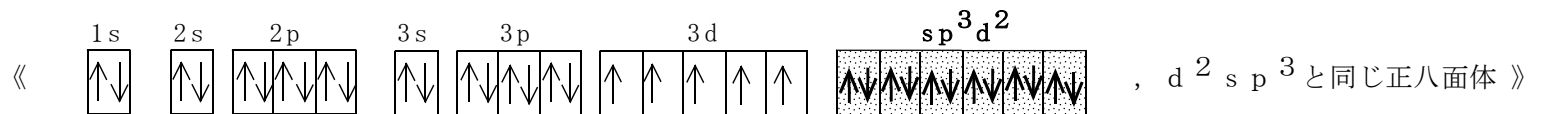
図5. 錯体中の鉄(Ⅲ)イオンの電子配置

[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。

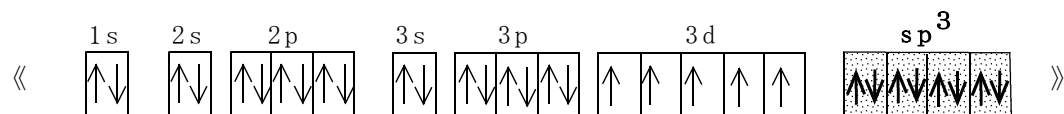
(a) 錯体になっている $Fe(III)$ の電子配置を書き、この錯体が常磁性であることを確認せよ。

(b) 錯体の構造を描け。

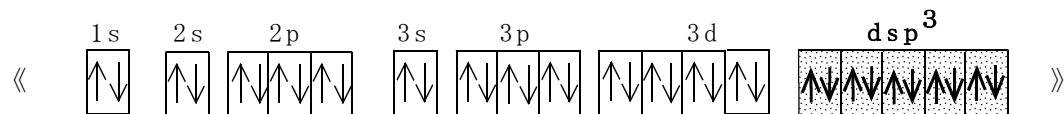
(c) シアノ配位子(シアニ化物イオン, CN^-)による錯体の場合は内軌道錯体である。錯体の電子配置の違いを確認せよ。



[問18] $Fe(III)$ に4個のクロロ配位子(塩素イオン, Cl^-)が配位して、 sp^3 正四面体構造の $[FeCl_4]^-$ を形成する。この錯体の $Fe(III)$ 部分の電子配置を示し、この錯体が常磁性であることを確認せよ。



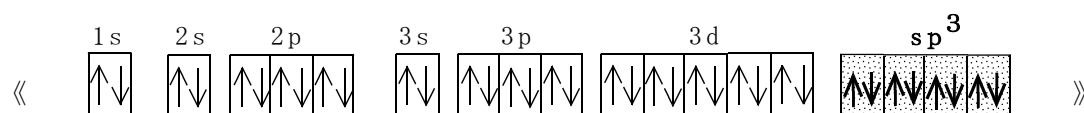
[問19] $Fe(0)$ に5個のカルボニル配位子(一酸化炭素, CO)が配位して、 dsp^3 双三角錐構造の鉄カルボニル $[Fe(CO)_5]$ を形成する。この錯体の $Fe(0)$ 部分の電子配置を示し、この錯体は、反磁性であることを確認せよ。



[問20] $Ni(0)$ に4個のカルボニル配位子(一酸化炭素, CO)が配位して、 sp^3 正四面体構造のニッケルカルボニル $[Ni(CO)_4]$ を形成する。この錯体の $Ni(0)$ 部分の電子配置を示せ。

(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。

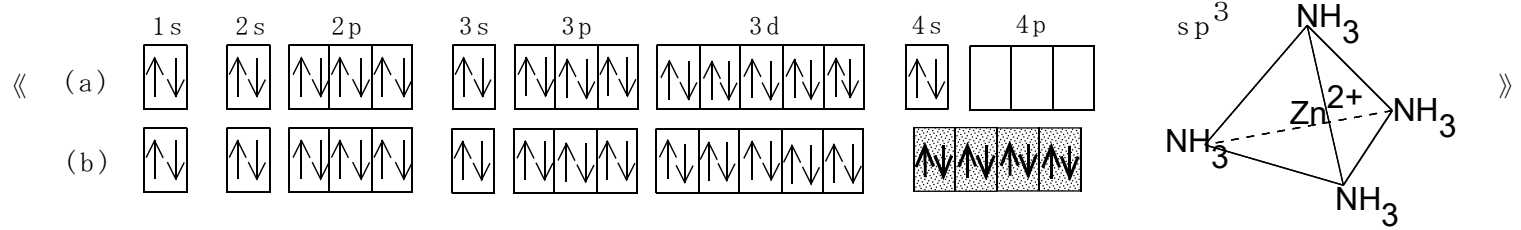


[問21] 4個のNH₃がZn²⁺に配位して錯体が生成する。つぎの間に答えよ。

(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sp³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NH₃を使ったときの錯体の構造を描け。



[問22] Ni²⁺は、dsp²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⁻が配位した[Ni(CN)₄]²⁻の構造を描け。

(5) 水素結合

水素結合 (hydrogen bond)

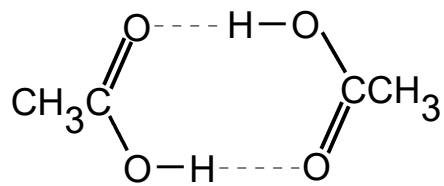


図6. 酢酸

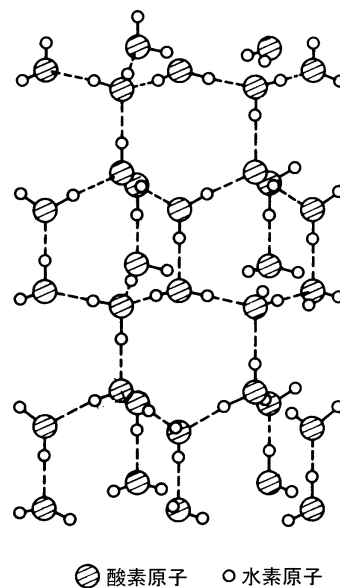


図7. 水

[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) BeCl₂, (b) BF₃, (c) NH₃

[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。