

化学概論 補充問題 第4章 化学結合

1. 共有結合

2個の原子が1組あるいはそれ以上の電子を共有して安定な電子配置をとり、原子間にできる化学結合が共有結合である。

分子軌道理論では、原子の電子軌道（原子軌道；Atomic Orbital）の線形結合（Linear Combination）で近似することで新しい別の電子軌道、すなわち分子軌道（Molecular Orbital）が形成すると考える。この方法を LCAO-MO 法とよぶ。分子軌道 MO は Ψ_+ と Ψ_- の2つの軌道が形成され、前者を分子形成に寄与する結合性軌道、後者を分子形成を阻害する反結合性軌道という。

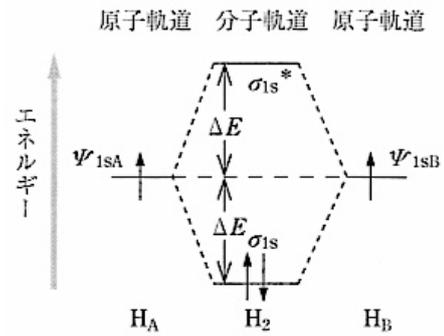


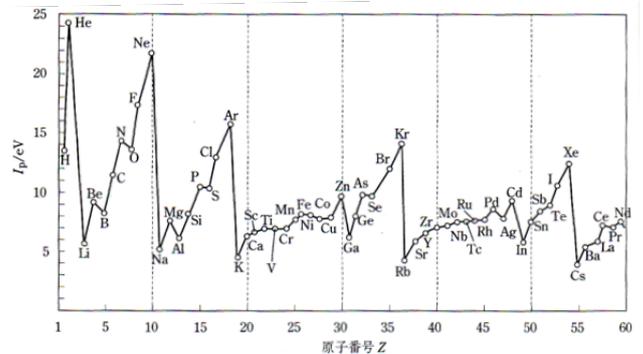
図4.8 水素分子の分子軌道のエネルギー

2. 結合次数

結合次数 = $\frac{1}{2}(n_B - n_A)$ である。 n_B は結合性軌道にある全電子数、 n_A は反結合性軌道にある全電子数。結合次数が0では分子は生成しない。結合次数が大きくなるほど、分子内の原子どうしが強固に結合している、すなわち結合エネルギーが大きいことを表わす。

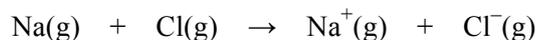
問11 右図はイオン化エネルギー (I_p) を表した図である。次の問に対して「軌道」をキーワードとして説明せよ。

- (1) Ne → Na になるとき I_p が急激に小さくなっている理由を述べよ。
- (2) 希ガスについて原子番号が大きいほど I_p が小さな値になる理由を述べよ。



問12 (1) Na 原子のイオン化エネルギーは 496 kJ/mol, Cl 原子の電子親和力は 349

kJ/mol である。次の反応の反応熱はいくらか。発熱か吸熱かも示すこと。(g) は気体状態を示す。



(2) 気相における NaCl 分子の結合距離は $2.36 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。 $\text{Na}^{\text{+}}$ と $\text{Cl}^{\text{-}}$ の 1 対のイオンが無限に離れた状態から、この距離まで近づいたとき、ポテンシャルエネルギーは NaCl 分子 1.0 mol あたりいくらか。

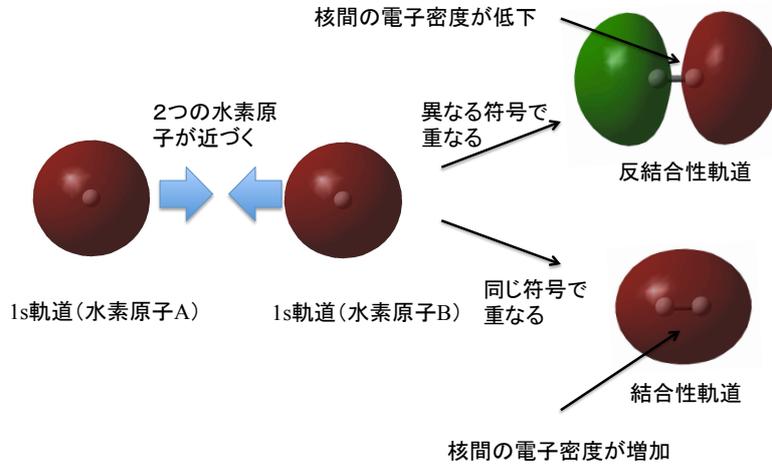
問 13 (1) 次の化学種の結合エネルギーはどちらが大きいか。



(2) 上記(1)の理由を分子軌道のエネルギー準位および結合次数に着目し、説明せよ。

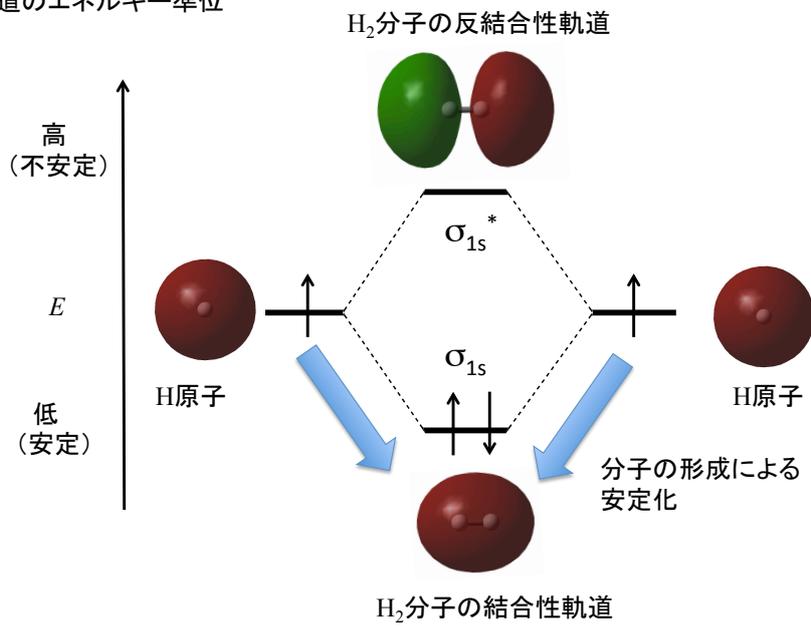
問 14 前問にならい、二原子分子 He_2 の分子軌道、電子配置、結合次数を示し、安定性を予想せよ。

水素分子の分子軌道



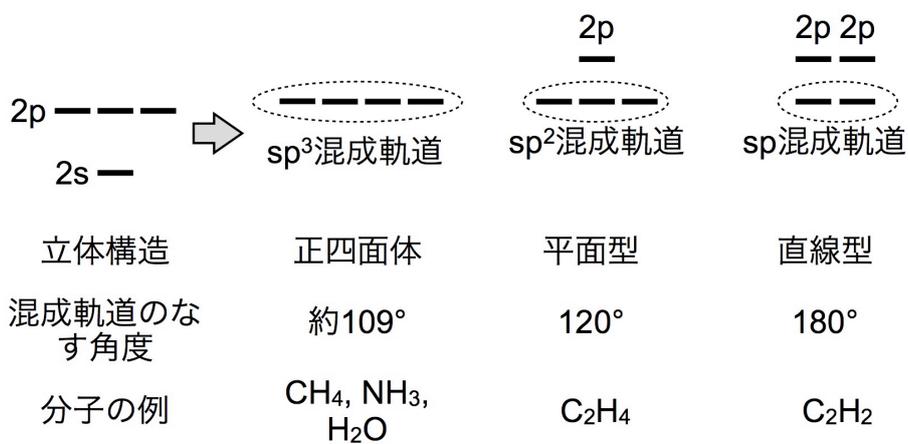
結合性軌道の電子は、原子核との引力により結合を形成させる。(共有結合)

分子軌道のエネルギー準位



1. 混成軌道

メタンやアンモニア，水の分子は正四面体型の3次元構造をとる。これは，s軌道とp軌道の価電子のエネルギーと軌道電子の方向性に起因する。2s軌道と2p軌道のエネルギーは小さいので，簡単に混ざり合っって新しい軌道を作ることができる。これを混成軌道という。アンモニア NH_3 や水 H_2O では，結合に関わっていない孤立電子対（または非共有電子対）が存在する。



問 15 (1) sp^3 混成軌道は (ア) 個の (イ) 軌道と (ウ) 個の (エ) 軌道を組み合わせて得られる (オ) 個の等価な軌道である。(ア) ~ (オ) に適当な数字または記号を入れよ。

(2) アンモニア分子の立体構造を混成軌道の考え方を用いて説明せよ。

問 16 sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道の違いを 2 つ挙げて簡潔に説明せよ。図を併用してもよい。

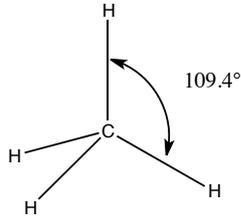
問 17 (1) エチレンの C-H 結合および C=C 二重結合に含まれる σ 結合と π 結合の個数はそれぞれいくつか。

(2) エタンの CH_3 基は C-C 結合を軸として互いに回転することができるが、エチレンの CH_2 基は二重結合のまわりで回転することができない。この理由を述べよ。

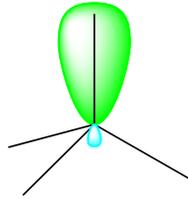
問 18 次の分子中の□で囲んだ原子の混成軌道の名称をそれぞれ答えよ。

(a) $\square\text{C}_2\text{H}_6$ (b) $\text{CH}_3\square\text{CH}=\text{CH}_2$ (c) $\square\text{C}_2\text{H}_2$ (d) $\square\text{CO}_2$ (e) $\square\text{NH}_3$

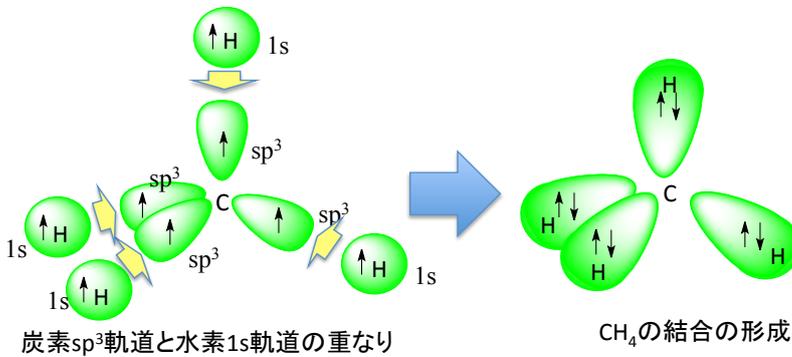
sp³混成の炭素



CH₄の分子構造

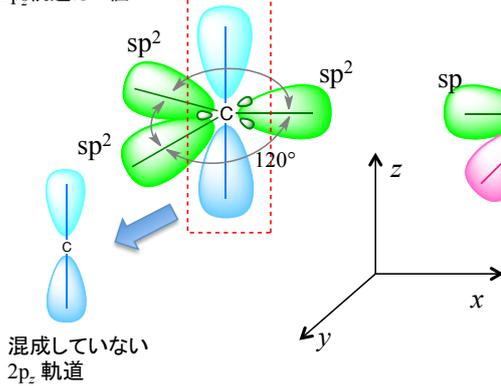


1個のsp³軌道。
正四面体の頂点方向に合計4個存在する。



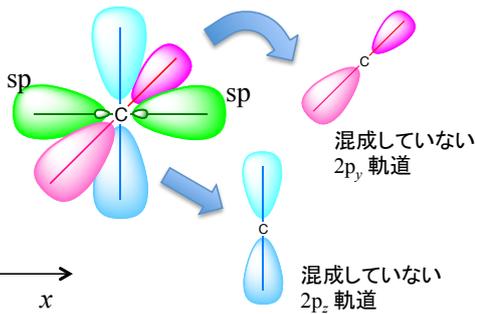
sp²混成の炭素

sp²軌道は3個
2p_z軌道は1個



sp混成の炭素

sp軌道は2個
2p_y軌道, 2p_z軌道は各1個



テキスト p. 83 を参照。

エチレン : sp²軌道は C-C, C-Hσ結合を、2p軌道はπ軌道を形成。

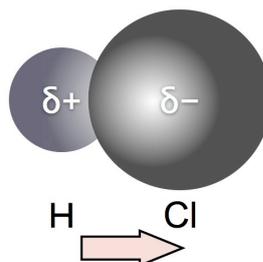
アセチレン : sp軌道は C-C, C-Hσ結合を、2つの2p軌道はそれぞれπ軌道を形成。

1. 電気陰性度

ポーリングは、分子内で原子が電子を引きつける力を電気陰性度とした。電気陰性度が最大の元素は、フッ素 F である。

AB 分子を考えると、A と B の電気陰性度の差が大きいほどイオン結合性が、小さいほど共有結合性が強い。

HCl では Cl 原子の方に
負電荷がかたよっている



2. 永久双極子モーメント

電場のない状態でも電子雲のかたよりがあがる（分極という）分子を極性分子とよぶ。分極の程度を表わす尺度として、永久双極子モーメント μ を用いる。

$$\mu = q \cdot \ell$$

q は電荷 1.602×10^{-19} [C], ℓ は原子間距離 [m] である。 3.336×10^{-30} C m を 1 D (デバイ; debye) を慣用的に用いる場合もある。

極性分子とは異なり、 CO_2 やメタン、ベンゼンなどは双極子モーメントのゼロの無極性分子である。

- 問 19 (1) 塩化水素の H-Cl 原子間距離は 1.3×10^{-10} m, 永久双極子モーメントは 3.7×10^{-30} C m である。塩化水素のイオン性はいくらか。電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C とする。
- (2) 次の分子のうち、永久双極子モーメントがゼロであるものをすべて選べ。

