

### 第 3 章 問題解答

#### 3 - 1 ドリル問題

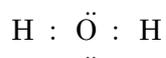
1 .

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
分子またはイオン	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
電子の数	10	2	10	10	10	18
原子核内の陽子数	10	2	10	10	11	17

2 . < 解答例 >

原子の最外殻の電子軌道に属する電子対の中で，最初から電子対が満たされていて，他の原子と共有されていない電子対を非共有電子対と呼ぶ。孤立電子対とも呼ばれる。

例えば水分子の場合，酸素原子に注目すると，下図のように，共有結合している 2 個の水素原子と共有している原子対が各 1 対ずつ合計 2 対，それ以外にどの原子とも共有していない原子対が 2 対ある。後者の 2 対の電子対が，非共有電子対である。



3 .



4 . < 解答例 >

水分子 (図 3-16 のアンモニウムイオンの図から水素原子を 1 個除いて，分子の中心の N を O に変えた図)，アンモニア分子 (図 3-16 のような図)，メタン分子 (図 3-11)。

5 . < 解答例 >

極性が大きい原子どうしが化学結合している場合，その結合を イオン結合 と呼び，極性が小さい原子どうしが結合している場合を 共有結合 と呼んでいる。共有結合とイオン結合は，「電気的な中性」と「最外殻電子軌道の電子対の充足」という基本原理に基づいて結合

を形成している点では変わらない。しかし、分極の程度が大きく異なるために、それぞれの分子の性質や化学反応の特性も大きく異なっている（イオン結合は電子雲の偏りが非常に大きく、陽イオンと陰イオンが静電的な引力で結合している状態に近い。一方、共有結合は、電子対を共有することにより、共有された電子対がそれぞれの核から引かれることによって結合している。共有結合では電子雲の偏りはイオン結合に比べると小さい）。

#### 6. < 解答例 >

図 3-13 をに示した様に、金属結晶のように同じ原子核が上下左右に等間隔に並んでいる状態では（周囲の原子の電子が足りていれば）、1 個の原子に電子不足が生じてても、すぐに隣の原子から電子が引き寄せられてその穴を埋める。当然、隣の原子は電子不足となるが、また隣から電子を引き寄せる。こうして、全体としてはやや電子不足の場合でも、金属は結晶として安定を保つことができる。これを金属結合と呼んでいる。

図 3-13 中に示した様に、この時の最外殻の電子は、どの原子に属しているとはいえない状態であり、このような状態の電子を自由電子と呼んでいる。自由電子とは、金属結晶全体を電子雲が覆っている状態と考えてもよい。金属結晶は、この電子雲によって、陽イオンである金属イオン同士が結び付けられている物質と考えることもできる。

#### 7. < 解答例 >

例；水素原子 電子式；H.

電子対の形成  $H. + H. \rightarrow H:H$

説明；水素原子は、電氣的に中性の場合、陽子 1 個と電子 1 個できている。水素原子 2 個が共有結合を形成する場合を考えると、上図に示す様に、各水素原子が電子を 1 個ずつ出し合うことによって電子対が形成される。その結果、水素分子が形成される。

#### 8. < 解答例 >

最外殻電子軌道がほとんど電子対で埋まっている場合は、電子対を共用することにより分子が安定化する場合がある。電子対の余っている原子と足りない原子がある場合、電子対ごと共用する場合を配位結合と呼ぶ。図 3-16 に示したアンモニウムイオンの例でもわかるように、配位結合の場合、見かけ上、窒素（N）の結合数（原子価）が増えているように見えるのが特徴である。

共有結合の場合は、電子を 1 個ずつ出し合って電子対を作り、そ

の電子対を共有していた。配位結合を形成できる最大数は、非共有電子対の数となる。

配位結合ができた場合、その結合は実際には他の共有結合と見分けがつかない。配位結合は、電子対を2つの原子が共有しているという点でも共有結合と同じであり、配意結合は共有結合の一種と考えられている。

#### 9. <解答例 1 >

エチレン ( $C_2H_4$ ) 分子は二重結合を持つ。この分子は、 $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合の二種類の結合を持つ。エチレンの場合、炭素原子どうしが  $sp^2$  混成軌道を形成して強い  $\sigma$  結合を作ると、その結合に垂直な残りの軌道が  $\pi$  結合を形成する。その結果形成された結合を、二重結合と呼ぶ。 $\pi$  結合は  $\sigma$  結合より弱く、結合が切れやすいため、二重結合を持つ分子は化学反応を起こしやすい。

#### <解答例 2 >

例えばエチレン ( $C_2H_4$ ) 分子の場合、図に示すように炭素原子どうしが  $sp^2$  混成軌道を形成して強い  $\sigma$  結合を作ると、その結合に垂直な残りの軌道が重なり合って  $\pi$  結合を形成する。 $\pi$  結合の形成には条件があり、周辺の  $\sigma$  結合が平面にある場合にのみ、その面に垂直に  $\pi$  結合が形成される。 $\pi$  結合は  $\sigma$  結合より弱く、結合が切れやすい。

#### 10. <解答例 >

図 3-12 に示すように、ベンゼンは2つの構造をとる可能性がある。一重結合と二重結合では結合の長さも異なり反応性も違うため、図中のどちらかの構造を取っていると仮定すると、2種類の結合の違いが測定できるはずである。しかし、実際に測定してみると一重結合と二重結合の中間の結合距離を示す。このような状態を共鳴と呼び、この状態を「共鳴構造をとっている」という。ベンゼン分子は、共鳴によって極めて安定した構造を形成している。

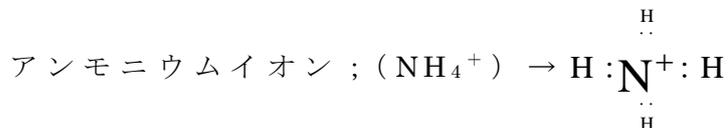
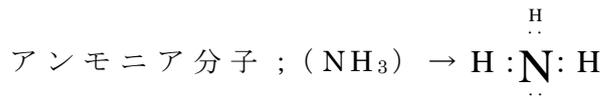
### 3 - 2 ドリル問題

1. 水素分子と塩化水素分子を比較し、その極性の違いについて説明せよ。

<解答例>

分子の極性を考える場合は、分子を構成する原子の電気陰性度を考える必要がある。ポーリングの電気陰性度では、Hは2.1、Oは3.5、Clは3.0である。H<sub>2</sub>OとHClでは、水素原子は共通している。酸素原子と塩素原子はともに電子を引き付ける力が大きく、H<sub>2</sub>OとHClはともに水中でイオンに別れる。酸素原子の電気陰性度は大きい、水分子の場合は水素原子を2個引き付けているため、塩化水素と比較すると分子の対称性が高い。一方、塩化水素の場合は水素原子1個と塩素原子1個が結合しているため対称性が低く、極性が高い。

2.



3. <解答例>

水素	H <sup>+</sup> ;	H > H <sup>+</sup>
酸素	O <sup>2-</sup> ;	O <sup>2-</sup> > O
ナトリウム	Na <sup>+</sup> ;	Na > Na <sup>+</sup>
塩素	Cl <sup>-</sup> ;	Cl <sup>-</sup> > Cl

4. <解答例>

ある原子が、どの程度「電子を引きつけやすい」か、または「電子を離しやすい」という性質を数値で表したものを、電気陰性度と呼ぶ。電気陰性度は、分子内極性を予測する上では大変に便利な数値である。

ある原子のイオン化エネルギーを  $I[\text{kJ/mol}]$ 、電子親和力を  $EA[\text{kJ/mol}]$  とすると、電気陰性度  $\chi[\text{kJ/mol}]$  は次の式で表される。

$$\chi = \frac{I + EA}{2}$$

これは、電子を1個引き離す時に必要なエネルギー（イオン化エネルギー； $I$ ）と電子を1個押し付けるのに必要なエネルギー（電子親和力； $EA$ ）を足して2で割った値である。

5.

水に溶けやすい物質：(3)HCl (5)NaCl (6)NH<sub>3</sub>

水に溶けにくい物質：(1)N<sub>2</sub> (2)H<sub>2</sub> (4)CH<sub>4</sub>

6. <解答例>

双極子モーメントが大きいと、分子自体の極性も大きい。表 3.1 から H<sub>2</sub>O の双極子モーメントは 1.94 である。CH<sub>4</sub> の双極子モーメントはほぼ 0 なので、双極子モーメントは H<sub>2</sub>O の方が大きい。水は極性が大きく電子雲が酸素原子側に偏っている。一方、メタンは分子がピラミッド型で対象性が良く、極性が無い。その結果水分子の方が遥かに大きな双極子モーメントを持っていると結論できる。

7. (例 1) Na (15.4) > Na<sup>+</sup> (11.3)

(例 2) Cl (0.99) < Cl<sup>-</sup> (1.67)

例 1 の場合、最外殻の電子が外れて陽イオンになる。最外殻の電子軌道は 3s 軌道から 2p 軌道となるのでイオン半径は原子半径より小さくなる。

例 2 の場合は最外殻に電子が入って陰イオンになる。最外殻軌道は 3p 軌道で変わらないが電子数が増える。核荷電の遮蔽効果も大きくなり、電子雲の広がりも Ar のファンデルワールス半径 (1.88) に近くなる。その結果、イオン半径は原子半径に比べて大きくなる。

(ただし、カッコ内の数字の単位は 10<sup>-10</sup>m)

### 3章 演習問題

1. <解答例>

3-1 ドリル問題の問 4 と同じ図を入れる。

非共有電子対を考えれば、水分子は正四面体構造（ピラミッド型構造）を持つ。そのため、図に示すように、4本の電子対の内の2本に水素が結合しており、結果として水分子は折れ線構造となる。

2. <解答例>

ある原子が、どの程度「電子を引きつけやすい」性質を数値で表したものを電気陰性度という。電気陰性度は、分子内極性を予測す

る上では大変に便利な数値である。ある原子のイオン化エネルギーを  $I$  [kJ/mol], 電子親和力を  $EA$  [kJ/mol] とすると, 電気陰性度  $\chi$  [kJ/mol] は  $\chi = (I + EA) / 2$  の式で表される。これは, 電子を 1 個引き離す時に必要なエネルギー (イオン化エネルギー) と電子を 1 個押し付けるのに必要なエネルギー (電子親和力) を足して 2 で割った値である。この概念を発展させた「ポーリングの電気陰性度」が, 本文では図 3-18 に示してある。

この図から, 電気陰性度ははっきりとした周期性を持つことがわかる。同一周期では原子番号とともに増加し, 同一族では原子番号とともに減少する。つまり, 同一周期では原子番号が大きい程陰イオンになりやすい。一方, 同一族では原子番号が小さい程陰イオンとしての特性はハッキリ表れる。

### 3. <解答例>

#### (1) $\text{BeCl}_2$ ; 直線

図 3-11 の  $sp$  混成軌道の図を入れる。

#### (2) $\text{BCl}_3$ ; 三方平面

図 3-11 の  $sp^2$  混成軌道の図を入れる。

#### (3) $\text{H}_2\text{O}$ ; 折れ線

図 3-20 の水分子の図と同じ図を入れる。

#### (4) 四面体; $\text{CH}_4$

図 3-11 の  $sp^3$  混成軌道の図を入れる。

### 4. <解答例>

$\text{NF}_3$  と  $\text{BF}_3$  では化学式を見る限り、N と B が違うだけで似たような分子に見える。ポーリングの電気陰性度では、N が 3.0、B が 2.0、F が 4.0 である。このことから、 $\text{NF}_3$  と  $\text{BF}_3$  では B の方が電子を離しやすいので、 $\text{BF}_3$  の方が  $\text{NF}_3$  より電子雲が F に片寄っていると推測される。

しかし、 $\text{NF}_3$  の双極子モーメントは 0.78、 $\text{BF}_3$  の双極子モーメントは 0 で、双極子モーメントは  $\text{NF}_3$  の方がはるかに大きい。この違いを説明するためには、孤立電子対を考慮した立体的な (三次元的な) 化学構造を考える必要がある。 $\text{BF}_3$  は、分子が三方平面構造をしており、その結果分子全体としての極性は 0 になる。一方、 $\text{NF}_3$  は、孤立電子対の電子雲と 3 個の F 原子でゆがんだ四面体構造を形成している。その結果、 $\text{NF}_3$  は分子極性が大きくなるのである。

### 5. <解答例>

主な原因; 強い水素結合があるため。

沸点の高い順；水，アンモニア，メタン

理由；メタンにはほとんど極性が無い。水素結合もないため分子間の引力は極めて小さく沸点は低い。水は極性が一番大きく水素結合も強い。そのため，分子間の引力は大変大きく沸点が高い。アンモニアも水素結合を作るが水ほど強くないため，沸点は水>アンモニア>メタンの順になる。

## 6. <解答例>

ファンデルワールス力は，どんな原子や分子間にも働く。そして，性質や構造の似た物質の間では，分子量が大きくなるほど分子間のファンデルワールス力は大きくなる傾向にある。ファンデルワールス力は、「双極子－双極子相互作用」，「双極子－誘起双極子相互作用」，「分散力」の3種類の「分子間に働く力」の総称である（図 3-22 参照）。

(a)双極子－双極子相互作用；2本の棒磁石が引き合うように双極子どうしが引き合う相互作用。

(b)双極子－誘起双極子相互作用；双極子の性質を持つ分子が中性の分子に近づくことにより，中性分子の電子雲が引っ張られて誘起双極子が生まれ，その結果分子間に引力が生まれる。

(c)分散力；中性の分子どうしであっても，瞬間的には電子分布には偏りができる。そのため，瞬間的な双極子として弱い引力が発生する。

電子雲は時間とともに変形する。隣の原子との位置関係も変化するため，複数の原子核から影響を受ける最外殻近くの電子雲や電子軌道は，分子や分子を構成する原子の回転や振動の影響を受ける。そのため，分子内極性は絶えず変化する。

一見，ほとんど極性の無い分子であっても，上記の理由から，瞬間的には大きな極性を持つ。そのため，どんな分子どうしであっても弱く引き合う力が発生する。これをファンデルワールス力と呼ぶ。

## 7. <解答例>

希ガス以外のほとんどの原子は，地上近くの条件（常温常圧下）で安定に存在できる2つの条件、「電気的な中性」と「最外殻電子軌道の電子対の充足」を同時に満たすことができないため，分子や化合物を形成する。

<共有結合> 地上近くの条件（大気中，水中，地表など）で電子対を形成していない電子を持つ原子や分子が衝突すれば，電子軌道の安定のために，互いに電子を出し合って新しい電子軌道を形成する（図 3-3 共有結合の形成を参照）。原子は，最外殻にある電

子軌道に電子対がそろい、さらに電氣的に中性になるような相手（原子）と結合することで初めて、地上周辺で安定に存在できる。この場合、電氣的には中性な原子どうしても化学結合を形成することになる。これが共有結合と呼ばれる結合である。このことからわかるように、共有結合とは、2つの原子が「電子対を共有している結合」という意味である。分子を構成する各原子が電子を共有することにより、最外殻の電子軌道が希ガスと似たような閉殻構造をとり、安定に存在できる分子を形成する。

<イオン結合> 原子または分子から電子が失われた場合や、余分な電子を受け取った場合、「原子または分子はイオンになった」といわれ、正(+)の電荷または負(-)の電荷を帯びた物質を、それぞれ陽イオンまたは陰イオンと呼ぶ。+の電荷を帯びた陽イオンと-の電荷を帯びた陰イオンは、静電的引力によって強く引き合う。そのため、陽イオンと陰イオンが近くに存在すれば強い結合が生まれる。この結合をイオン結合と呼び、イオン結合で形成された結晶を、イオン結晶と呼ぶ。1価のイオンどうしは、結合して電氣的に中性になる。たとえば、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ がイオン結合して $\text{NaCl}$ を形成する。2価のイオンである $\text{Ca}^{2+}$ と1価のイオンである $\text{Cl}^-$ の場合は、 $\text{CaCl}_2$ を形成する。

共有結合とイオン結合では、「電氣的な中性」と「最外殻電子軌道の電子対の充足」を同時に満たす点で変わりはない。しかし、電気陰性度の差は、共有結合と比較するとイオン結合の場合は大きくなる。共有結合の双極子モーメントを考えると、分子の極性が無いものと大きいものがあるが、極性が極端に大きな場合がイオン結合であるとも言える。実際には「極性の大きな分子の共有結合」と「イオン結合」には絶対的な差はない。イオンになりやすい物質同士が静電的な引力によってイオン結合による化合物を形成し、そうでない場合は極性を持つ分子を形成する可能性が高い。

8. <解答例；図は本文の図 3-11 混成軌道を参照>

混成軌道には、3種類の代表的な軌道があり、それぞれ  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  混成軌道と呼ばれている。炭素を例に考えると、最外殻電子軌道としては  $2s$  軌道と  $2p$  軌道が混成軌道を形成する可能性がある。炭素原子に水素原子が結合する場合を考える。

通常は  $2s$  軌道に電子が2個入り、 $2p$  軌道の  $2p_x$ 、 $2p_y$  の各軌道に各1個の電子が入っている。軌道のエネルギーを比較すると、 $2s$  軌道の方が  $2p$  軌道より低い、これらの軌道のエネルギーは近い

ため、2個の水素原子と結合して1対の電子対を持った状態で  $2p_z$  を空けておくより、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$  に各1個電子を入れて水素原子4個と結合して閉殻構造を形成する方が低エネルギーですむ。その結果、それぞれの軌道が変形して、同等の4つの軌道を形成する。これを、 $sp^3$  混成軌道と呼ぶ。

同様に、 $2s$  軌道と  $2p$  軌道それぞれ1個、2個で  $sp$  混成軌道、 $sp^2$  混成軌道が形成される。 $CH_4$  の場合には、4本の共有結合の強さには違いがない。4本の結合が同等であるため、軌道が混成したと考えられ、混成軌道と呼ばれている。

## 補充問題

1. 次にあげる物質は混成軌道を作る。それぞれ指定した混成軌道の例について調べ、それぞれの混成軌道を説明せよ。また、これらの分子を立体的に図示せよ。

(a)ベリリウム； $sp$  混成軌道

(b)ホウ素； $sp^2$  混成軌道

(c)炭素； $sp^3$  混成軌道

< 解答例 >

(a) ベリリウム； $sp$  混成軌道；図 3-11 の  $sp$  混成軌道の図を参照

ベリリウム原子は、通常  $2s$  軌道に電子が2個入り、 $2p$  軌道には電子が存在しない。電子軌道の閉殻構造を考えた場合、2個の電子を他の原子と共用して2対の電子対を形成する分子が安定と考えられる。そこで2個の塩素原子と結合する場合を考える。 $2s$  軌道のエネルギーと  $2p$  軌道のエネルギーを比較すると、 $2s$  軌道の方が低い。しかし、これらの軌道のエネルギーは近いため、1個の塩素原子と結合して1対の電子対を持った上に  $2p$  軌道を空けておくより、 $2s$ 、 $2p_x$  に各1個電子を入れて塩素原子2個と結合する方が安定である。そのため、この場合は、2つの軌道を形成する。その結果、ベリリウム原子の  $2s$  軌道と  $2p$  軌道が変形して、 $sp$  混成軌道が形成される。塩素原子の  $3p$  軌道にある不対電子とこの  $sp$  混成軌道から、結合角  $180^\circ$  の共有結合が2本形成される。

(b) ホウ素； $sp^2$  混成軌道；図 3-11 の  $sp^2$  混成軌道の図を参照

ホウ素原子は、 $2s$  軌道に電子が2個、 $2p$  軌道の  $2p_x$  軌道に1個の電子が入っている。そこにフッ素原子が結合する場合を考える。 $2s$  軌道のエネルギーと  $2p$  軌道のエネルギーは近いため、2個のフッ素原子と結合して1対の電子対を持った上に  $2p_y$ 、 $2p_z$  を空けてお

くより、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ に各1個電子を入れて水素原子3個と結合する方が安定である。そのため、この場合は、軌道が変形して見分けがつかない3つの軌道を形成する。これらの軌道は同一平面上にあり、互いに $120^\circ$ の角度で安定する。ホウ素の $2s$ 軌道と $2p$ 軌道2個で $sp^2$ 混成軌道が形成され、フッ素の $2p$ 軌道にある不対電子から3本のフッ素-ホウ素の共有結合が形成される。

(c)炭素； $sp^3$ 混成軌道；図3-11の $sp^3$ 混成軌道の図を参照

炭素原子は、通常は $2s$ 軌道に電子が2個入り、 $2p$ 軌道の $2p_x$ 、 $2p_y$ の各軌道に各1個の電子が入っている。そこに水素原子が結合する場合を考える。 $2s$ 軌道のエネルギーと $2p$ 軌道のエネルギーを比較すると、 $2s$ 軌道の方が低い。しかし、これらの軌道のエネルギーは近いため、2個の水素原子と結合して1対の電子対を持った上に $2p_z$ を空けておくより、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ に各1個電子を入れて水素原子4個と結合して閉殻構造を形成する方が低エネルギーですむ（すなわち、安定である）。そのため、この場合は、それぞれの軌道が変形して見分けがつかない4つの軌道を形成する。これを $sp^3$ 混成軌道と呼ぶ。

2. 水 ( $H_2O$ ) の水素結合を、図を用いて説明せよ。フッ化水素分子 ( $HF$ ) とアンモニア分子 ( $NH_3$ ) も水素結合を形成する。フッ化水素溶液とアンモニア溶液についても、水と同様に図を用いて水素結合の様子を説明せよ。

< 解答例 >

水素結合は、イオン結合や共有結合と比較すると、結合エネルギーで $1/10 \sim 1/100$ 程度の弱い結合である。

図3-20のように、水 ( $H_2O$ ) は  $H-O-H$  の化学構造を持つ。水素は電子を離しやすい ( $H^+$ になりやすい) 性質があり、酸素は電子を受け取りやすい ( $O^{2-}$ になりやすい) 性質がある。 $H-O-H$  の分子では、 $O$  (酸素原子) の部分に電子雲が集中しやすくなり、 $H$  (水素原子) の部分は陽子がむき出しに近い状態になる。この時、水分子は大変に極性が高く (分子内での電子雲の偏りが大きく)、水分子の水素は両方とも慢性の電子雲不足の状態 ( $\delta^+$ ) である。そのため、図のように、隣の分子の (電子雲過剰の) 酸素原子 ( $\delta^-$ ) を引き寄せる。その結果、どの水素がどの酸素と結合しているのかははっきりしない状態になる。

このようにして、複数の水分子が水素原子を介在して結合している状態を「水素結合を形成している状態」と呼んでいる。水素結合

をする分子は、水素結合のために沸点が高くなる。また、極性が大きいため、水はイオンをよく溶解する。

フッ化水素 (HF) やアンモニア (NH<sub>3</sub>) も、図 3-20 のように水素結合を形成する。酸素の代わりにフッ素 (F) や窒素 (N) が電子雲を引き付ける。フッ化水素、水、アンモニアは、水素の数がそれぞれ 1, 2, 3 個なので、立体的に見ると図に示すようにフッ素原子、酸素原子、窒素原子の周囲に存在する水素原子の数は変わるが、フッ素原子、酸素原子、窒素原子の各原子 1 個がそれぞれ 2 個の水素原子を同程度引き付けていることは同じである。

3. ナトリウム原子とカリウム原子は、最外殻電子軌道の s 軌道に電子が 1 個あると考えられる。塩素イオンの最外殻電子軌道を説明し、塩化ナトリウムと塩化カリウムがどちらも水によく溶ける理由を説明せよ。

< 解答例 >

塩素原子 Cl の電子配置は [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup> である。一方、ナトリウム原子 Na は [Ne]3s<sup>1</sup>、カリウム原子 K は [Ar]4s<sup>1</sup> であり、最外殻電子軌道の s 軌道に電子が 1 個ある。塩素は 1 価の陰イオン (Cl<sup>-</sup>) になりやすく、電子配置は [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup> になると予想される。

化合物の状態では、Na または K 原子が Cl 原子に電子を 1 個与えることによって安定化している。一方、極性の大きな水分子の中では、イオンが水分子に取り巻かれることによって電荷の静電的な引力が弱められる。そのため、最外殻軌道の電子対が充足するイオンの状態の方が原子の状態より安定となり、NaCl も KCl も水によく溶ける。