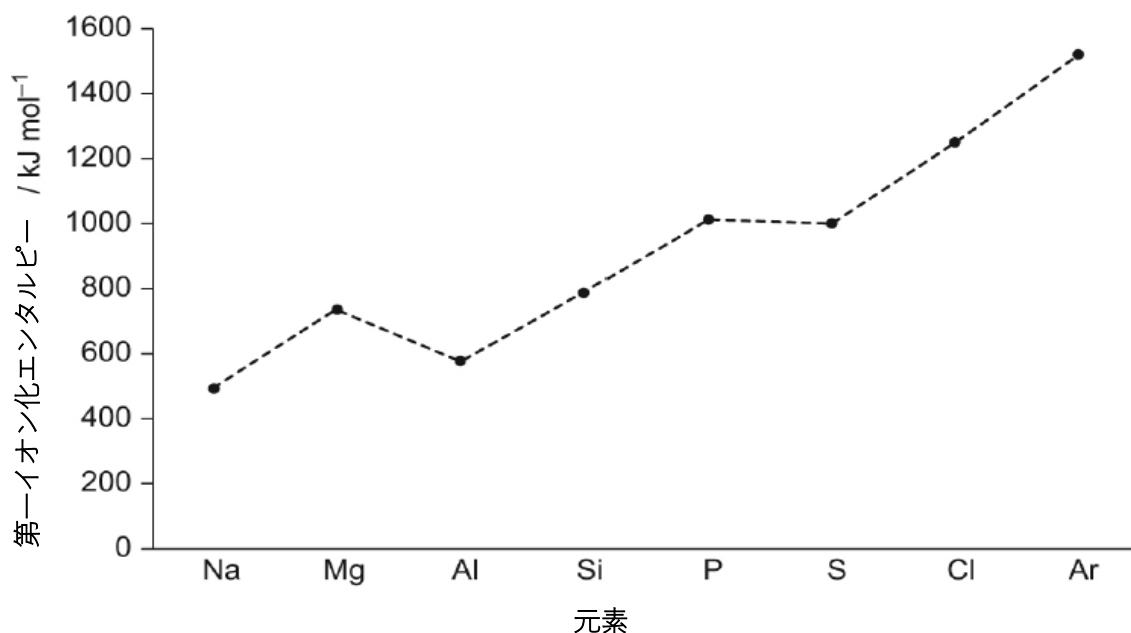


3章 周期性と s,p ブロックの化学

練習 3.1



イオン化エンタルピーのプロットから、周期表を左から右にいくにつれ、全体的にイオン化エンタルピーが増加していることがわかる。これは電子数の増加によって核電荷が完全には釣り合わず、増加するためである。しかしイオン化エンタルピーの増加は完全な直線にはならず、Mg—Al、および P—S 間で明らかに不規則になっている。アルミニウムの電子配置は $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ で、 $3p^1$ 電子は満たされた内側の $3s^2$ 軌道によって強く遮蔽されるため取り除きやすく、プロットの直線を延ばしたものよりも第一イオン化エンタルピーは低くなる。同様に硫黄から 1 個の電子を取り除くことも（まっすぐな線プロットに基づく）予想よりも容易になる。硫黄の電子配置は $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ であり、ゆえに p 軌道 のうちの 1 個には 1 対の電子が入っている。電子が対になっているため、そこには電子—電子反発が生じ、ゆえに電子対のうち 1 個を取り除くことは、ほかよりも少ないエネルギーでできる。交換エネルギーもリンよりも硫黄をイオン化しやすい。

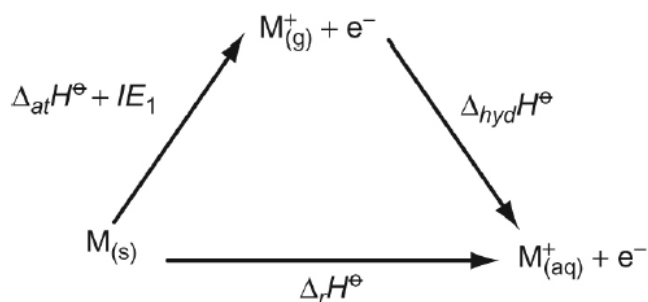
練習 3.2

- (a) i. ルビジウムは 1 族元素で電子配置 $[\text{Kr}]5s^1$ をもち、ストロンチウムは 2 族元素で電子配置 $[\text{Kr}]5s^2$ をもつ。ストロンチウムの核電荷はルビジウムの核電荷よりも大きい、 $5s$ 軌道に追加された電子が完全にその核電荷を補うわけではない。したがって、ストロンチウム原子をイオン化するほうが、ルビジウム原子のイオン化よりも多くのエネルギーを必要とする。
- ii. バリウムは 2 族元素 ($[\text{Xe}]6s^2$) で、タリウム 13 族元素 ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$) である。13 族の原子のほうが核電荷（原子番号と同じ、 $\text{Ba} = 56$; $\text{Tl} = 81$ ）が大きく、 $4f$ 軌道と $5d$ 軌道 からの遮蔽が相対的に弱くなるため、13 族の原子から電子を取り除くのはより困難である。
- iii. ストロンチウムは 2 族の元素で ($[\text{Kr}]5s^2$)、バリウム ($[\text{Xe}]6s^2$) より高い第一イオン化エンタルピーをもつ。周期表の下にいくにつれて、核電荷が増大しても、イオン化は容易になる。これは、 Z_{eff} （有効核電荷）が増大しても、価電子がより高いエネルギー軌道を満たすために核から離れるからである。

- (b) i. イオン化エンタルピーは、臭素 (17 族) からクリプトン (18 族) にむかって、すなわち核の電荷が増加するにしたがって、増大する。
- ii. 15 族で、アンチモンからビスマスにいくにつれて核電荷が増大するが、遮蔽も増大する。したがってイオン化エンタルピーは減少する。
- iii. 15 族元素であるヒ素 ($[\text{Ar}]3\text{d}^{10} 4\text{s}^2 4\text{p}^3$) と 16 族元素であるセレン ($[\text{Ar}]3\text{d}^{10} 4\text{s}^2 4\text{p}^4$) では、核電荷は増大するが、セレンの 1 対の p 電子から 1 個の電子を取り除くのは容易になる。これは軌道を共有する 1 対の電子の電子-電子反発が増大し、交換エネルギーが生じるためである。

練習 3.3

ヘスのサイクルを用いて、式、すなわち金属の標準‘酸化’電位に示された逆過程でのエンタルピー変化を考慮して答えるとよい。金属から水和陽イオンを生じるとき、まず固体金属が気体状金属に変換されて、そのあと水和する。族の下にいくと水和エンタルピーは減少する。族とともにこれらの量 (イオン化エンタルピーと水和エンタルピー) が同時に減少するということは、これらの項が「釣り合う」ことを意味している。



標準電極電位は、標準ギブス自由エネルギーと関係づけられることがわかっている。

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$$

また標準ギブス自由エネルギーは反応のエンタルピー変化と関係づけられる。

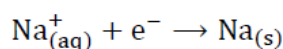
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

したがって、気体状陽イオンの生成に関連するエネルギーの減少とこれら気体状イオンの水和によって得られるエネルギーの減少が打ち消しあうので、族の下にいくにつれて標準電極電位が相対的に一定になる。

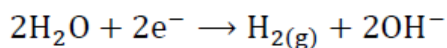
練習 3.4

標準還元電位 (練習 3.3 の表参照) が大きな負の値をもつため、金属はよく還元している。したがって M^+ を M (M はアルカリ金属) に還元するのは難しい。

たとえば、以下の過程による Na^+ (aq) イオンの標準還元電位は $E^\ominus = -2.71 \text{ V}$ と与えられる。



一方、水の還元電位は半反応式によると、



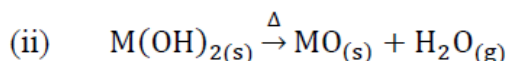
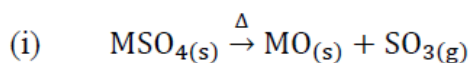
となり、 $E^\ominus = -0.8277\text{ V}$ となる。この値は Na^+ イオンの標準還元電位よりも負の値がわずかに小さいが、実際に練習 3.3 の表でも Na の標準還元電位はほかのすべてのアルカリ金属の標準電極電位よりも負の値が小さくなっている。標準電極電位の負の絶対値が小さいということは、次式で与えられる標準ギブズエネルギー変化の正の値（すなわちより望ましい）も小さくなる。

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$$

その結果、水溶液中で M^+ から M まで電解的に還元することは不可能である（水が優先的に還元される）。水溶液の代わりに、溶解塩を使われなければならない。

練習 3.5

関連する化学式を以下に示す。



ここでは族を下にいくことによる両方の出発塩（ MSO_4 または $\text{M}(\text{OH})_2$ ）、および酸化物生成物（ MO ）の格子エネルギーの変化を考慮することが重要だ。金属イオンが大きくなるため、これらは族を下がるにつれて発熱が少なくなる。

出発塩の格子エンタルピーだけを考えるならば、族の下にいくほど出発塩の格子エネルギーも熱分解の温度も減少すると予測される。しかし、出発塩の格子崩壊にかかわるエネルギーは金属酸化物の格子の生成によりいくらか相殺されるので、生成物の格子エンタルピーも考慮しなければならない。

陰イオンが大きいときよりも小さいときのほうが、族を下にいったときの格子エンタルピーの変化は大きくなると予測できる。これは小さな陰イオンのほうが大きい陰イオンよりも分母の値の変化の影響が大きくなるためである。

族を下にいくと、金属酸化物生成物の小さい O^{2-} イオンでは、硫酸塩または水酸化物塩よりも金属酸化物の格子エンタルピーが減少する（これは、陽イオンがより大きくなるにつれて、硫酸塩や水酸化物塩は酸化に対して安定になると考えることもできる）。

そのため、族の下にいくほど、出発塩のイオン格子から崩壊するのに必要なエネルギーが減少し、金属酸化物が生成するときに放出されるエネルギーはさらに減少する。そのため全体として、族の下にいくほど反応は起こりにくくなる。したがって族の下にいくほど分解温度は増大する。

▶ これは 4 章で述べるカプスチンスキーの式から予測できる。この分数の分母はイオン半径の和である。

$$\Delta U = -\frac{kv|z_+||z_-|}{r_+ + r_-}$$

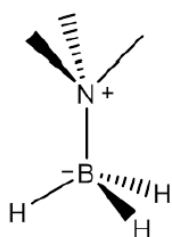
▶ 各反応には気体生成物 SO_3 や H_2O があることに注意すること。気体生成物が生じると全反応は起こりやすくなる（反応のエンタルピー変化 $\Delta S^\ominus$ は正）。しかし、気体生成物は金属イオンの性状と同じく無関係なので、これでは族を下にいくほど反応性が変わることの説明にはならない。

練習 3.6

これは、電荷／サイズ比の高い陽イオンの分極力についての問題である。2 族の陽イオンは+2 価をもち、電荷／サイズ比が高いとき大きく分極する。その結果、安定なニトリド（例題 3.1A の解答参照）を形成し、過酸化イオン (O_2^{2-}) 中の O—O 結合は分極する（これは分極しているので容易に解離する）。2 族金属は酸素と反応して、金属酸化物を生じるのは、O—O 結合をもたない O^{2-} イオンを含むときだけである。

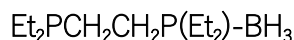
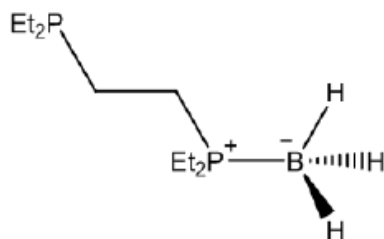
練習 3.7

- i. 与えられた配位子の表から、 Me_3N が Et_2O を速やかに置換し、以下のような構造の 1 : 1 付加物を形成するとわかる。

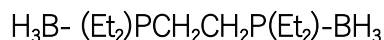
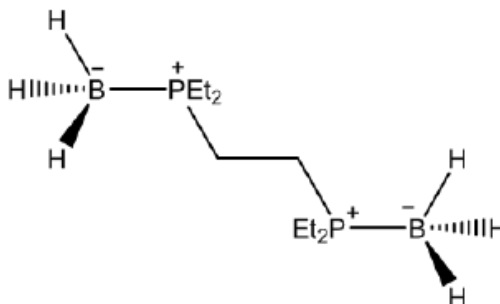


- ii. 配位子 $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ の順位は与えられていないため、この電子対供与性の配位子が Me_3P を形成するのと同様の強さで BH_3 と 1 : 1 付加物を形成し、 Et_2O を置換すると仮定する。すると配位子 $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ には 2 個のリン原子があり、いずれもルイス塩基の電子対供与体として働くと考えられるので、ルイス塩基とルイス酸 BH_3 は 1 : 2 化学量論比で付加物を形成する。

(i)



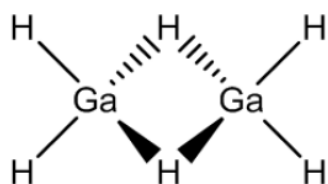
(ii)



練習 3.8

Ga_2H_6 と Ga_2Cl_6 の一般的構造を次に示す。構造は似ているが、これらが結合に利用できる電子の数を考えれば、分子の結合が少し違うことがわかる。 Ga_2H_6 には、各原子間に正常な 2 中心 2 電子共有結合を形成するのに十分な電子がない。したがって Ga-H-Ga 架橋は電子不足中 3 中心 2 電子 ($3c2e$) 結合でできている。一方 Ga_2Cl_6 では、各 Cl 原子は孤立電子対をもつ。これらは、隣接した Ga 原子に供与されて、供与結合を形成する。このように化学結合は厳密に 2 電子でできている。各架橋 Cl 原子は、「正常」に 2 電子共有結合を形成して 1 個の Ga 原子に結合する。そこでは 1 個の Ga 原子に供与結合され、両電子は Cl 原子に供与される。

(i)



(ii)



▶ これは Ga_2Cl_6 の結合をよく説明している。しかし、実際に構造を調べてみると、すべての $\text{Ga}-\text{Cl}$ の結合長はほぼ同じ（約 237 pm）である。これは電子の非局在化が起こり、架橋結合が通常の共有結合や供与結合とは言い切れないためである。末端の $\text{Ga}-\text{Cl}$ 結合は架橋とは異なる長さ（約 216 pm）で、これは明らかに Ga 原子と Cl 原子に電子が共有されている、通常の 2 電子共有結合であることを示している。

練習 3.9

不活性電子対効果は、侵入した $6s^2$ 電子対が核に強固に結合した結果起こり、イオン化も共有もされない。13,14,15,16 族のより重い元素では、不活性電子対効果は族原子価より 2 以上少ない酸化状態や原子価のとき望ましい。14 族においては、族を下にいくにつれて、共有性 2 ハロゲン化物が 4 ハロゲン化物（4 ハロゲン化物は族原子価 4 を表す）に比べて相対的に安定である。 Pb^{4+} から Pb^{2+} に還元するとき正の標準電極電位を示すので、 Pb^{4+} は酸化剤として働き、以下の式のように、負の（望ましい）標準ギブス自由エネルギー変化と一致する。

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$$

$6s^2$ 電子対が核に強固に保持されているため不活性電子対効果が起こるので、 Pb^{4+} から Pb^{2+} への還元が望ましい。

練習 3.10

(a) SnCl_4 は、四面体型構造をもつ共有結合性分子である。孤立電子対があるので、VSEPR 則（2 章参照）によりこの分子は四面体型構造をもつことがわかる。

SnCl_4	電子数
Sn の価電子	4
Cl からの電子	1×4
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	8

全体で 8 電子あるので、分子のまわりには 4 個の電子対が分布している。AXE 表記法でこれは AX_4E_0 配置となり、この構造は四面体型である。

標準状態の SnCl_2 は非直線型の SnCl_2 が鎖状に連なった多量体固体である。 SnCl_2 が非直線型構造をとるのは、 Sn 原子に孤立電子対があるためである。これらのユニットは Cl 原子の架橋（供与結合による）

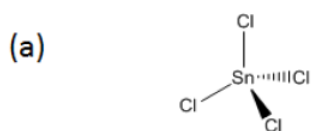
でつながっている。気相においては、供与結合が壊されて、 SnCl_2 は孤立電子対をもつ非直線型の分子から構成される。

VSEPR 則からも気相において SnCl_2 が非直線型をとることは予測できる。

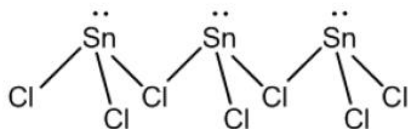
SnCl_2	電子数
Sn の価電子	4
Cl からの電子	1×2
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	6

3 対の電子があるので、基本形は三角平面形配置で、2 個の結合対と、1 個の孤立電子対があるので (AX_2E_1)、非直線型の分子となる。

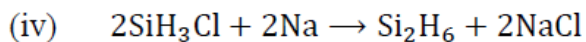
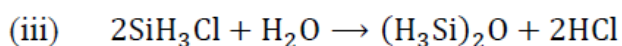
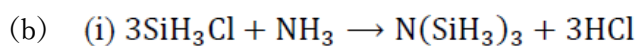
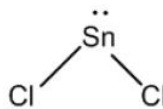
次に構造を示す。(a) は SnCl_4 の構造で、標準状態では液体である。(b) は SnCl_2 の構造で、(i) 標準状態では多量体固体となっているが、(ii) 気相では非直線型の分子として存在する。



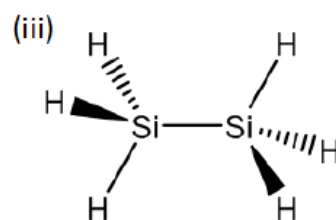
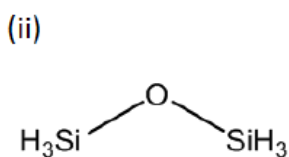
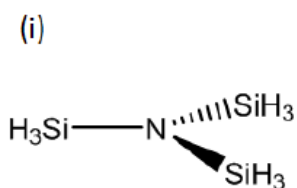
(b) (i)



(ii)



$\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ は N 原子のまわりで平面構造をとり、 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ は非直線型 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合は約 144°), Si_2H_6 はエタンと相似の電子構造をとる。



VSEPR 則では三角錐形構造と予測されるので、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ が平面構造をもつのはわかりにくいかもしれない。これは、ケイ素の空の d 軌道で $p \pi \rightarrow d \pi$ 供与が起こるように、窒素の孤立電子対の電子が $\text{Si-H} \sigma^*$ 軌道に非局在化することを考慮すると説明できる。Si の電気陰性度は低く、 N-Si 結合は N-C 結合よりも分極が大きいことにも注意しなければいけない。この極性は隣接原子間の静電反発増大を生じる。したがって窒素の孤立電子対が効果的に非局在化するため平面型構造が望ましく、隣接基間の角度は三角錐形構造（約 109° ）よりも大きい三角平面形構造（約 120° ）のほうが大きくなる。同様な考察から $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ でみられる大きな結合角度（約 144° ）も説明できる。

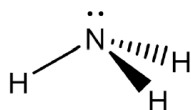
Si_2H_6 はエタンと完全に相似の電子構造をもつ。 Si_2H_6 は合計 14 価電子がある（各 Si 原子から 4 個ずつ、各 H 原子から 1 個ずつ）。同様に 2 個の電子が満たされた化学結合がそれぞれある（6 個の Si-H 結合および 1 個の Si-Si 結合）。したがって構造は電子数に従う。

練習 3.11

(a) VSEPR 則を用いて下記の表を作成する。

NH_3	電子数
N の価電子	5
H からの電子	1×3
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	8

全体で 8 電子、つまり 4 個の電子対があるので、基本形は四面体型である。明らかに 3 個 H 原子が結合しているので AX_3E_1 配置となり、ゆえに三角錐形構造と予測される。中心 N 原子は sp^3 混成を形成し、1 個の孤立電子対をもつと考えられる。



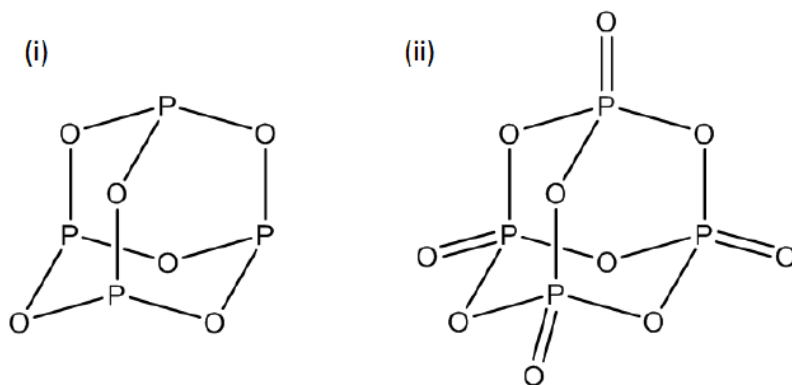
- (b) NH_3 は相対的に強い分子間水素結合をもつので、高い融解と沸点を示す。水素結合は PH_3 においてみられない。そのため、相対的な分子量はホスフィンのほうが高いにもかかわらず、融点や沸点はアンモニアより低い。
- (c) i. SbH_3 には孤立電子対があるので、 NH_3 のように三角錐型構造をとるはずである。Sb は 15 族の下部にあるので $5s^2$ 電子は不活性電子対と考えられ、混乱があるかもしれない。しかし、これは分子の三角錐型構造に影響しない。孤立電子対の電子がおもに s 軌道（ NH_3 としての sp^3 混成ではなく）を占めるとき、結合電子対はおもに p 軌道を占め、その結合角度は 90° に近づくが、その場合でも分子の構造は三角錐型である。
- ii. SbH_3 が PH_3 よりも高い沸点をもつのは、分子量がより大きいために、より強い分子間力をもつからである。しかし、中心にある 15 族の原子が十分に電気陰性でないため、 PH_3 と SbH_3 はどちらもはっきりした水素結合は示さない。したがって、 PH_3 と SbH_3 の沸点は NH_3 よりも低くなる。

- (d) i. NH_3 は最も強いルイス塩基である。これは NH_3 の孤立電子対の電子が sp^3 混成を占め、最も利用しやすいからである。族を下にいくと $s-p$ 分離が起こりやすくなり、孤立電子対はおもに s 軌道を占め、結合に利用可能でなくなる。
- ii. E-H ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{Sb}$) のなかで、 NH_3 が最も強い共有結合をもち、最も構成生成エンタルピーが発熱性なので、最も安定である。水素の小さな $1s$ 軌道と 3 元素のなかで相対的に最も小さい窒素の原子軌道がしっかり重なることで強い結合を示す。P と Sb の原子軌道は族を下にいくので大きくなり、水素 $1s$ 軌道と重なりづらくなる。

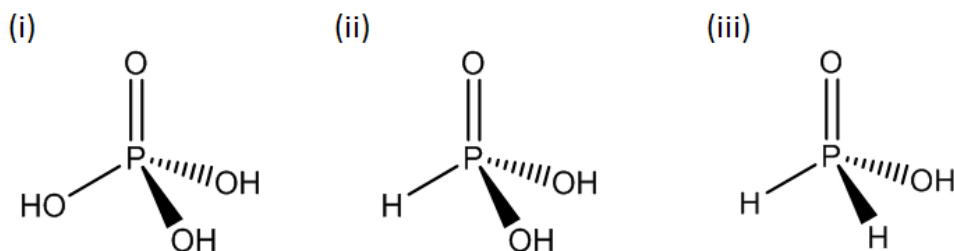
▶ 水素結合のような分子間結合の強さは沸点や融点のような性質に影響するのに対して、分子内共有結合の強さは分子の安定性に影響する。混同しないように気をつけること。

練習 3.12

- (a) いずれも基本構造は P_4 四面体型構造である。 P_4O_6 では、6 個の O 原子は四面体の頂点をそれぞれ架橋する。 P_4O_{10} では、 P_4O_6 の構造に加えて 4 個の O 原子が P 原子の末端に結合している。



- (b) これらの化合物の基本構造はすべて P_4 四面体型であるという点で白リンに類似している。
- (c) 窒素が N_4 四面体を基本形とする化合物は形成しない。 N-N の σ -結合は弱い、 N_2 は非常に強く π -結合された分子である。窒素酸化物は π -結合された気体である。対照的にヒ素は原則としてヒ素酸化物と類似構造の酸化物を形成する。実際にヒ素の気体は As_4 分子を含み、 As_2O_3 気体は、 P_4O_6 と類似した As_4O_6 分子を含む。しかしこれらは最安定形ではない。固体においては、 As_2O_3 の最も安定な形は、共有結合された層状構造でガラス質の物質として存在する。
- (d) H_3PO_4 は、P 原子のまわりに 3 個の OH 基と 1 個の O 原子が四面体型構造をとる (i)。 H_3PO_3 は 2 個の OH 基と 1 個の O 原子、1 個の P-H 結合をもつ四面体型構造をとる (ii)。 H_2PO_2 は 1 個の OH 基と 1 個の O 原子、2 個の P-H 結合をもつ四面体型構造をとる (iii)。



(e) 酸化状態はそれぞれ+5, +3, +1である。これらは中心 P 原子に結合する原子を考えれば計算できる。H₃PO₄には1個の O 原子（形式的に -2 価）および3 個の OH 基がある（それぞれ形式的に -1 価）。H₃PO₃には、2 個の OH 基、1 個の O 原子および 1 個の H 原子（形式的に +1 価）がある。全体として -3 価なので、中心 P 原子は +3 酸化状態となる。H₃PO₂には 1 個の OH 基、1 個の O 原子と、1 個の H 原子（形式的に +1 価）がある。したがって中心 P 原子は +1 酸化数状態をもつ。

▶ 主族化合物の酸化状態は典型的に 2 ずつ変わること注意到しよう。これは遷移金属の化学では酸化状態は 1 ずつ変化するのは対照的である。

(f) ここでのポイントは、O—H 基が加水分解でプロトンを放出することである（それに対して H₃PO₄では、3 番目の陽子の放出は pK_a が 12.67 で容易ではない）。一方、P—H 結合は加水分解されない。したがって H₃PO₄は 3 個、H₃PO₃は 2 個、H₃PO₂は 1 個だけ、陽子を失う可能性がある。

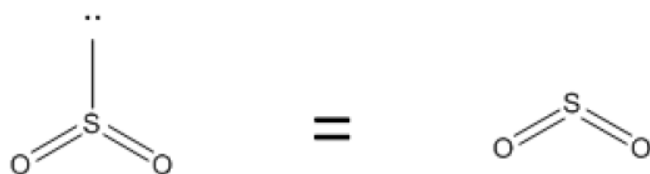
練習 3.13

(a) 大きく、また拡散した S 原子の 3p 軌道間よりも、O 原子の 2p 軌道間のほうが結合は強いので、O=O 結合は強いといえる。

(b) SO₂は折れ線型構造である。これは VSEPR 則により決定できる。

SO ₂	電子数
S の価電子	6
O からの電子	2×2
0 価	0
2 個の 2 次の結合	-2×2
全電子数	6

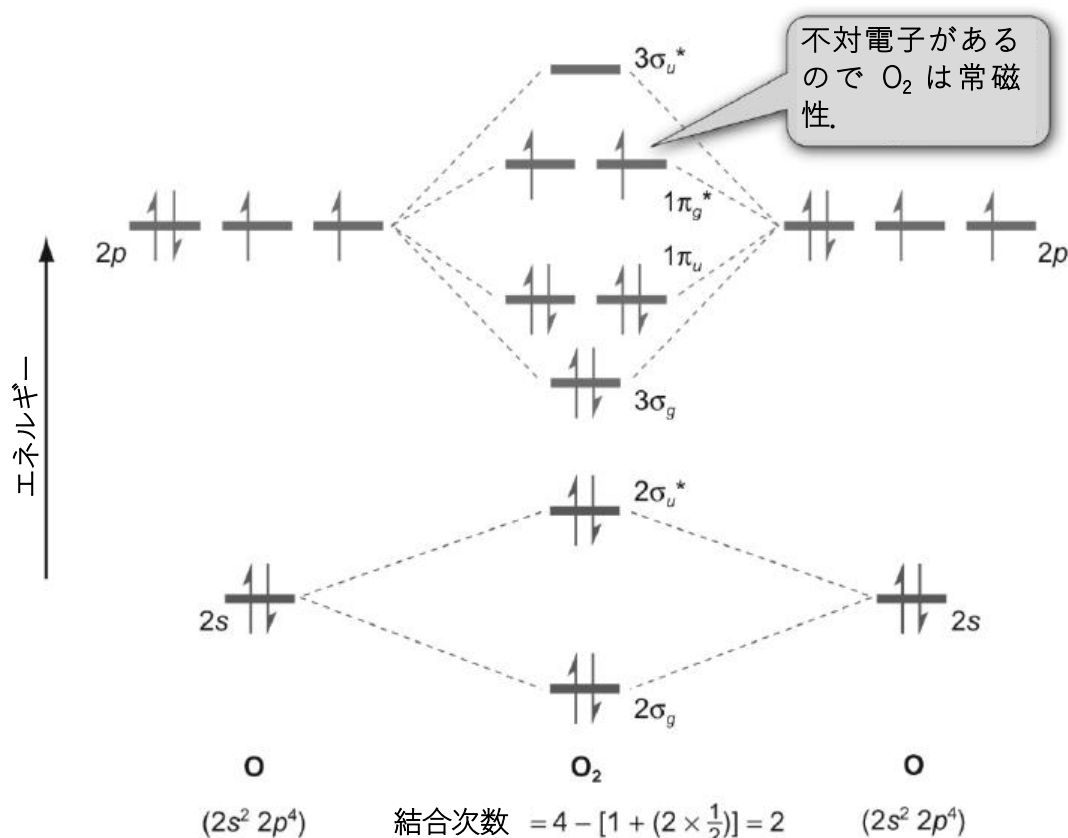
表より 3 個の電子対があり、基本形は三角平面型となる。2 個の結合した酸素原子があるので、AX₂E₁ 配置をとるから、折れ線型と予測できる。硫黄は 6 個の価電子をもち、そのうちの 4 個を使って O 原子と 2 個の二重結合を形成すると考えれば合理的である。1 個の孤立電子対が残るので、非線形、すなわち折れ線型構造をとる。



(c) チオ硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は遊離の酸としては未知だが、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を含むその塩は非常によく知られている。

(d) O_2 における最高被占軌道 (HOMO) は部分的に満たされた π -反結合性軌道である (下図と2章参照)。 O_2 に1個または2個の電子が追加されるとき、それらがこの反結合性軌道に入り、 $\text{O}=\text{O}$ 結合を弱める。したがって、 O_2^{2-} 中の結合のほうが長くなる。

▶ ナトリウムチオ硫酸塩 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) は、分析化学では試料のヨウ素の存在量または一連の化学反応で生成される量を決定するためのヨウ素滴定でよく使用される。

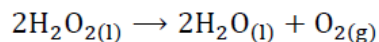


▶ この塩は最初のキセノン化合物 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ の Neil Bartlett が発見したピボットである。Bartlett が真空ラインで PtF_6 を調べている際、真空ライン中に空気中の酸素が入って $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ 塩が生じ、Xe のイオン化エンタルピー (1170 kJ mol^{-1}) は O_2 分子のイオン化エンタルピー (1165 kJ mol^{-1}) ときわめて近いことに気づいた。格子エンタルピーが近ければ Xe 気体と PtF_6 を反応させて $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ が合成できるはずである。そして Bartlett は Xe と PtF_6 の反応に成功した。

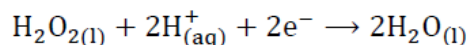
(e) 答えはイエスである。 O_2 から O_2^+ まで酸化するのに必要なエネルギーは、形成される塩 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ の格子エンタルピーより大きい。

練習 3.14

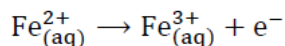
(a) ここでは H_2O_2 は解離して、 H_2O と O_2 になる。 H_2O_2 の O-O 過酸化物結合は切断される。



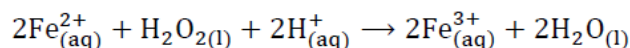
(b) この例では H_2O_2 は酸化剤として働く。関連した半反応式は下記である：



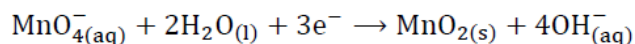
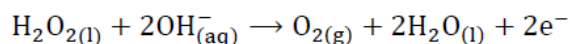
一方下記のように Fe^{2+} は酸化される。



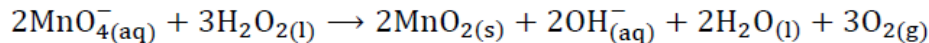
これらの半反応式を結合すると、反応の完全な式が導かれる。



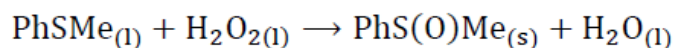
(c) この例では H_2O_2 は還元剤として働く。 H_2O_2 は塩基性溶液であるから H^+ イオンは存在せず、したがって、 H^+ は関連する半反応式に出てこないことに注意しよう。半反応式は以下ようになる。



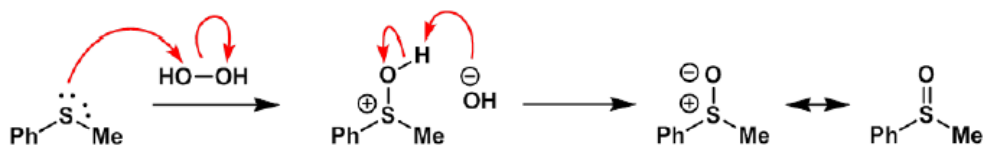
したがって全反応式は以下ようになる。



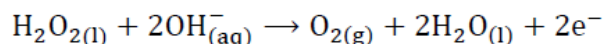
(d) この場合は H_2O_2 は酸化剤として働く。全反応は次のようになる。



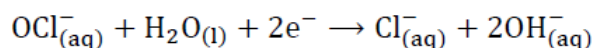
この反応メカニズムは下記のようになる。



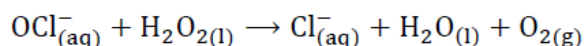
(e) この場合 H_2O_2 は塩基性溶液の還元剤として働くので半反応式は下記である。



次亜塩素酸イオンは次式で還元される。

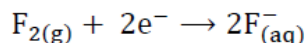


したがって全反応式は次のようになる。



練習 3.15

(a) F_2 の標準還元電位は以下の半反応式から正の大きい値 $E^\ominus = +2.87 \text{ V}$ をもつことがわかる。

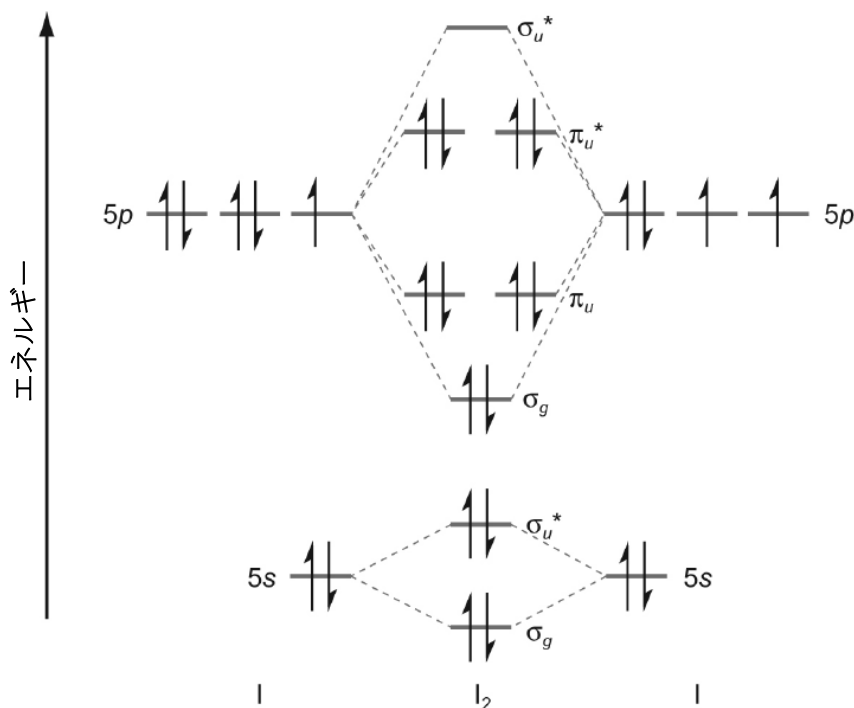


したがってこの還元は次の式で与えられる標準ギブス自由エネルギー変化から大きい正の $E^\ominus$ 値をもつから、望ましいはずである。

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$$

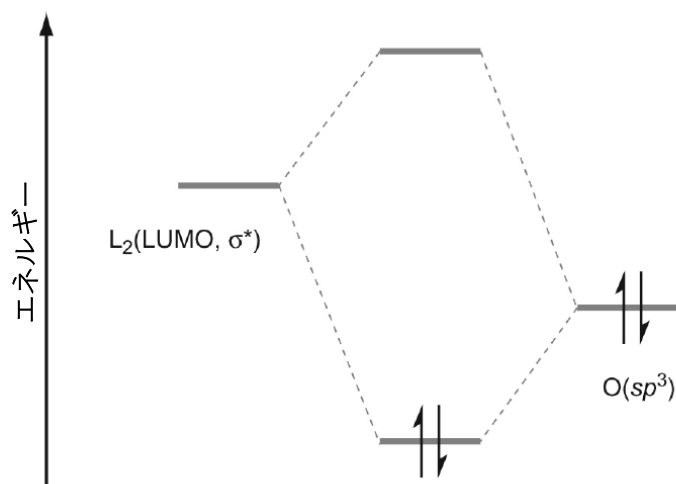
つまりこの逆の反応は標準ギブス自由エネルギー変化から大きい負の $E^\ominus$ 値をもつので、 F^- を F_2 に酸化することは非常に難しいことがわかる。

(b) 色を説明するために、 I_2 分子の分子軌道エネルギー準位図を考慮する必要がある (図. I_2 と THF 溶媒分子の酸素原子から供与される孤立電子対の電子のあいだに形成される電荷移動錯体の分子軌道エネルギー準位図)。



I_2 の最低非占有軌道(LUMO)は σ^* 反結合性軌道である。 I_2 の色は π^* 反結合性軌道である最高被占軌道 (HOMO) からの遷移に起因する。電子対を供与できる THF などの溶媒 (配位性溶媒) に I_2 を加えると、電子が供与されて空の σ^* LUMO に入る。これは新しい対の分子軌道、すなわち I_2 の σ^* LUMO と供与原子のあいだに結合性相互作用をもつ満たされた軌道と、 σ^* LUMO と供与原子のあいだに反結合性相互作用をもつ空の軌道、をつくる。 I_2 と配位性溶媒の付加物では、これらの新しい二つのエネルギー準位の電子遷移によって呈色する。

それに対して非配位性溶媒の色は、単に I_2 分子によるものである (図. I_2 と THF 溶媒分子の酸素原子から供与されるローンペア電子の間に形成される電荷移動錯体の部分的な分子軌道エネルギー準位図)。

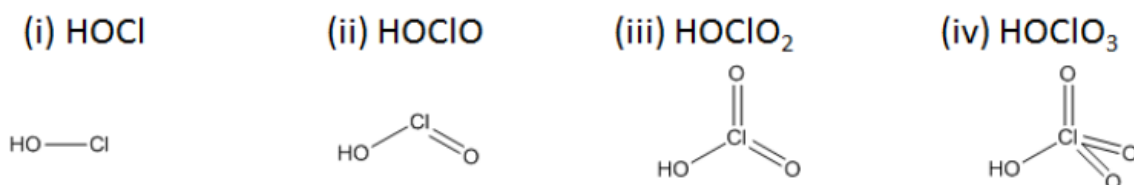


- (c) これはイオン結合および共有結合についての問題である。化学結合の性質を決定するときは、まず結合を形成する2個の原子の電気陰性度の差を考える。電気陰性度の差が大きいと、よりイオン性の高い結合となる。ハロゲン原子が非金属と結合するとき、明らかに電気陰性度の差は小さく、結合はより共有結合性を示す。それに対しハロゲン原子が金属と結合するとき電気陰性度の差は大きく、結合はよりイオン性を示す。また、Fajanの法則も考えなければならない。Fajanの法則は1923年にKazimierz Fajanが定式化したもので、陽イオン上の電荷と陽イオンと陰イオンの相対的なサイズに基づき、結合が共有結合性かイオン性かを予測するものである(表)。

イオン性	共有性
陽イオンの正電荷が小さい	陽イオンの正電荷が大きい
陽イオンのサイズが大きい	陽イオンのサイズが小さい
陰イオンのサイズが小さい	陰イオンのサイズが大きい

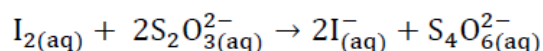
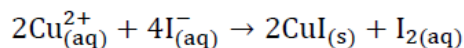
これは明らかに陽イオンの分極力と(高い電荷サイズ比をもつ陽イオンは強く分極し、それゆえ多くの電子を共有する)、陰イオンの分極性(大きな陰イオンは、小さな陰イオンよりもゆがめられた電子雲をもちやすい)の関係を表したものである。したがって高い酸化数をもつ金属のサイズはより小さく、荷電はより高くなり、そのため共有結合したハロゲン化合物を形成することがわかる。

- (d) 多くの酸素原子が構造にあると、より多くの酸素が解離されて、負電荷は非局在化する可能性がある。したがって、陰イオンは安定化されるので、陰イオンがより生成しやすくなり、酸は陽子を失いやすくなる。そのため酸はより強くなる。



練習 3.16

(a) この問いに必要な化学式を下に列挙する.



化学式より, 2 モルの Cu^{2+} は 1 モルの I_2 を遊離し, このとき 2 モルのチオ硫酸イオンが反応することがわかる. したがって, Cu^{2+} とチオ硫酸の物質質量比は 1:1 である. ここから銅の物質質量を計算する. まず試料中の銅の質量を求め, そこから試料中の銅の割合を決定する.

$$\begin{aligned}\text{モル } (\text{Cu}^{2+}) &= \text{モル } (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{32.50 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3} \times 0.0120 \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 0.000390 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{モル } (\text{Cu}) = 0.000390 \text{ mol} \times 63.546 \text{ g mol}^{-1} = 0.0248 \text{ g}$$

$$\text{試料中の割合 (Cu)} = 100 \times \left(\frac{0.0248 \text{ g}}{0.10000 \text{ g}} \right) = 24.8 \%$$

(b) 水和した銅 (II) 硫酸塩は, 五水和物として存在し, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と表せる.

この式から, 試料の銅の予期される割合を計算するのが近道だ.

元素	式中の数	元素 RAM/ g mol^{-1}	全量 / g mol^{-1}	質量%
Cu	1	63.546	63.546	25.45
S	1	32.065	32.065	12.84
O	9	15.999	143.99	57.67
H	10	1.008	10.08	4.04
RMM ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) / g mol^{-1}			249.681	

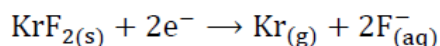
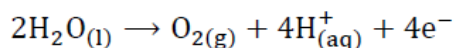
表からわかるように, 試料は (質量で) 25.45% の銅を含むと考えられる. これは, (a) からの試料が純度 100% ではなかったことを示唆する.

$$\text{純度} = 100 \times \frac{24.8}{25.45} = 97.4 \%$$

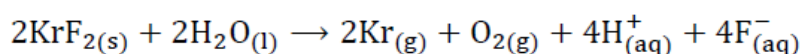
ただしこの答えは, 実験から得られたデータに機器や操作者による誤差がないという仮定に基づく.

練習 3.17

- (i) この場合, Cs が 1 族金属なので, 明らかに XeF_6 が Cs^+ を酸化することは不可能である. むしろ, CsF から XeF_6 に F^- イオンが移動して, $\text{Cs}^+[\text{XeF}_7]^-$ となる.
- (ii) ここでもアンチモン (Sb) 原子はすでに +5 の族酸化状態なので, XeF_6 が SbF_5 を酸化することは不可能である. フッ化物イオンは移動するが, この場合は XeF_6 から移動して, $[\text{XeF}_5]^+[\text{SbF}_6]^-$ になる.
- (iii) KrF_2 は強い酸化剤なので, 水の酸化は起こる. この反応式は次式で表せる.



したがって全イオン反応式は



▶ 反応 (iii) (iv) (v) で副生成物は気体の Kr または Xe であることに注意. 副生成物は不活性気体なので, 18 族ハライドはとてもきれいな酸化剤になる.

- (iv) この場合も酸化が起こる. XeF_2 は強い酸化剤で, イリジウム (Ir) を酸化する可能性がある. Ir の最も一般的な酸化状態は +3 または +4 だが, XeF_2 に酸化されて, +5 酸化状態のフッ化物 IrF_5 ができる.
- (v) これも酸化反応である. XeF_2 は十分に強い酸化剤で, 硫黄によって +6 の族酸化状態になる. 生成物は六フッ化物 SF_6 である.

練習 3.18

- (i) $\text{Xe}-\text{F}$ 結合は $\text{Xe}-\text{Cl}$ 結合よりも強く, キセノン塩化物は本来それほど安定ではない. これは周期表全体にみられる傾向で, すなわちフッ素との結合は一般に非常に強い. 唯一の既知のキセノン塩化物は, XeCl_2 で, これはキセノン, フッ素とシリコンまたは四塩化炭素の混合物の高周波照射により形成される. 80°C で分解され, 無色結晶性化合物になることがわかっている. しかし, XeCl_2 が「本当の」化合物なのか, あるいは弱く結合した Xe 原子と Cl_2 分子のファンデルワールス錯体であるかは, 議論を呼んだ. これについては理論的な計算により, 共有結合した直線型分子の XeCl_2 よりもファンデルワールス錯体のほうが安定であることが示唆されている.
- (ii) Xe を酸化するよりも Kr を酸化するほうが困難なため, Kr 化合物はほとんど合成されていない. これは, Xe 原子は大きく, その価電子の有効核電荷が減少しているために, Kr に比べて追加されている電子「殻」から遮蔽されているためである. 1960 年代初期に, 放電管中または UV 照射によって KrF_2 (無色結晶性で非常に不安定な固体) が合成されるまで, クリプトンは完全に不活性と考えられていた. KrF_2 は, 強力な酸化的なフッ素化試薬である.
- (iii) 原理的にはラドンから化合物の合成は熱力学的に容易だが, ラドンは非常に高い放射性 (α -エミッター) を示すので, ラドン化合物を合成する研究は困難である. ラドンの有名な化合物は二フッ化物 RnF_2 であるが, これは基本的に研究室内でのみ扱われるべきものである.