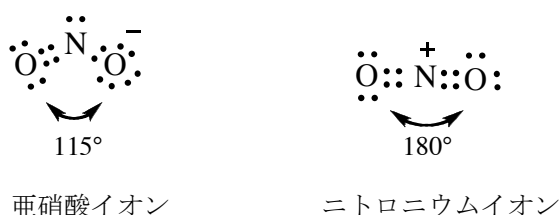


『無機化学』章末問題解答 第 3 章 化学結合

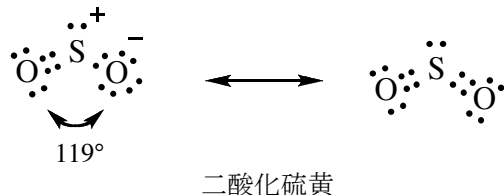
1. $(1s)^2, (2s)^2, (3p_x)^2, (3p_y)^1, (3p_z)^1$

2. 亜硝酸イオン (NO_2^-) は亜硝酸 (H-O-N=O) から H^+ が解離した陰イオンでマイナス電荷は酸素原子上に存在する. 窒素原子上に非共有電子対が存在するので, 曲がった構造をしている.

ニトロニウムイオン (NO_2^+) は二酸化炭素と同様に直線状分子で, 正電荷は窒素原子上にある.



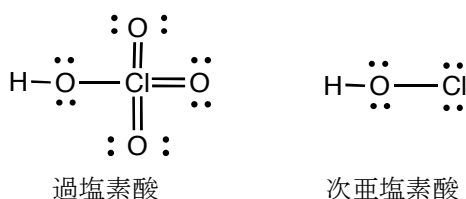
3. 曲がった構造をしている. S は第三周期の元素なのでオクテットを満たしていない右の構造でもよい.



4. 酸化数は原子単体の電子密度と比較して, その原子の電子の増減を表す. 単体原子の酸化数はゼロとし, 水素原子の酸化数を+ I, 酸素原子の酸化数を- II とする. 多原子分子 (イオン) の場合は, その原子の酸化数 = [その原子の持つ電荷] + [その原子よりも電気陰性度が大きい原子との結合数] - [その原子よりも電気陰性度が小さい原子との結合数] で算出できる.

過塩素酸 (HClO_4): $0 + \text{VII} - 0 = +\text{VII}$ 酸化数 +VII

次亜塩素酸 (HClO): $0 + \text{I} - 0 = +1$ 酸化数 +I



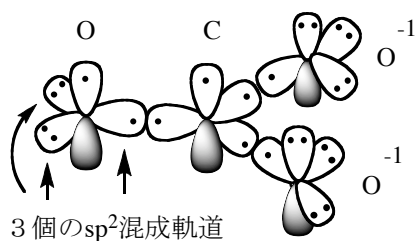
その他の例

メタノール ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{H}$) の炭素原子は, $0 + \text{I} - \text{III} = -\text{II}$

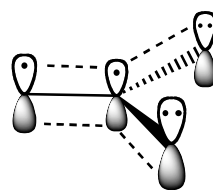
ホルムアルデヒド ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$) の炭素原子は, $0 + \text{II} - \text{II} = 0$

メタン (CH_4) の炭素原子は, $0 + 0 - \text{IV} = -\text{IV}$ となる.

5. すべての原子は sp^2 混成で, C 原子の 3 個の sp^2 混成軌道は三つの酸素原子と σ 結合を形成している. O 原子の一つについては三つの sp^2 混成軌道のうち一つは隣接する C 原子と σ 結合を形成し, 残りの二つには非共有電子対が存在する. 残り二つの O^- では二つの sp^2 混成軌道と p_z 軌道にそれぞれ 2 電子存在し, 一つの sp^2 混成軌道は隣接する C 原子と σ 結合を形成している. 実際には酸素原子の三つの p 軌道に電子が非局在化した構造をとっている.



炭酸イオンのLCAO図



p 軌道のみを表現

6. p.66 の図 3.45 を参照.

二つの電子がともに結合性軌道を占有するので, 安定に存在する.

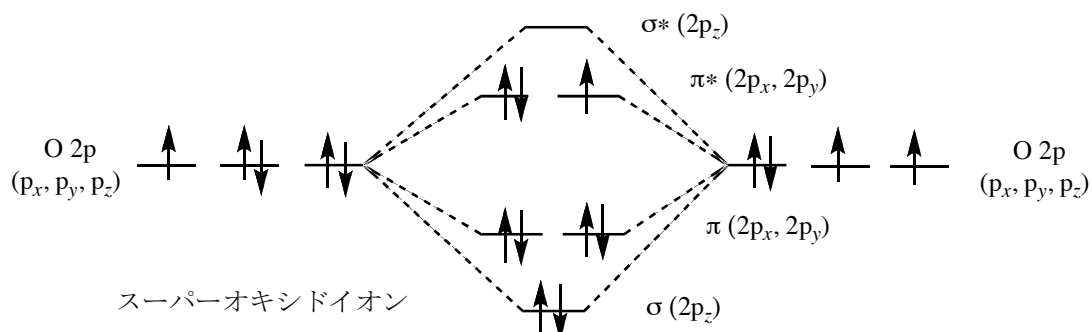
7. 酸素の分子軌道エネルギー準位図 (p.68 の図 3.49) を参照.

スーパーオキシドイオン (O_2^-) はこれに電子が一つ加わった準位図で, パーオキシドイオン (O_2^{2-}) は二つ電子が加わった準位図である.

ここでは酸素の 2p 軌道についてのみ示し, 1s, 2s 軌道は省略する.

スーパーオキシドイオン:

a 準位図



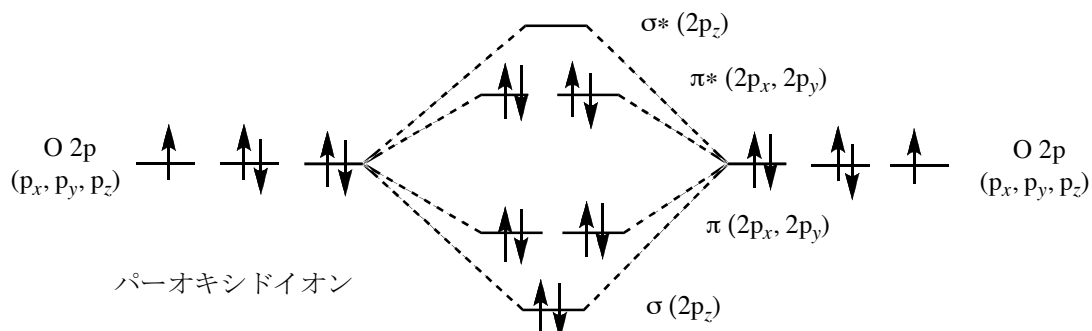
b 結合次数

$$([\text{結合性軌道の電子数} (10)] - [\text{反結合性軌道の電子数} (7)]) \div 2 = 1.5$$

c 不対電子が一つ存在するので、常磁性（二重項）

パーオキシドイオン

a 準位図



b 結合次数

$$([\text{結合性軌道の電子数} (10)] - [\text{反結合性軌道の電子数} (8)]) \div 2 = 1$$

c 不対電子が存在しないので、反磁性（一重項）

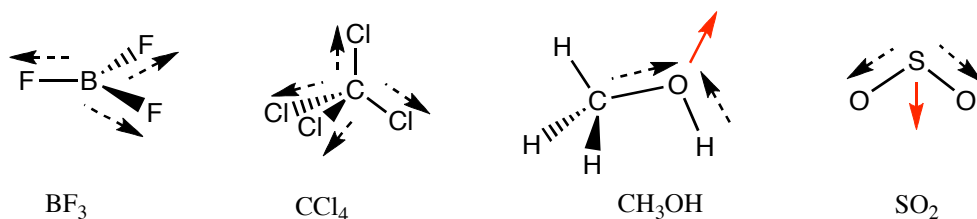
8. 分子の双極子モーメントは結合モーメントのベクトル総和である.

a, BF_3 は平面三角形で結合モーメントの総和はゼロとなる.

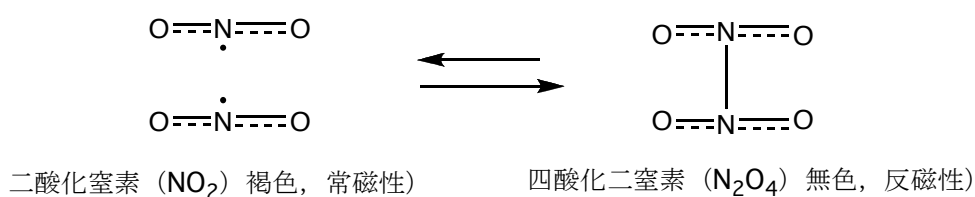
b, CCl_4 は正四面体構造で、結合モーメントの総和はゼロとなる.

c, CH_3OH 図参照 ゼロではない.

d, SO_2 は曲がった構造（章末問題 3 参照）なので双極子モーメントはゼロでない.

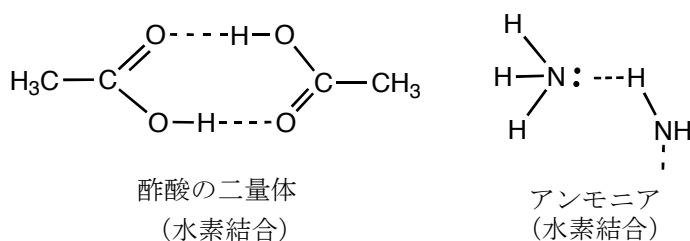


9. 二酸化窒素のルイス構造式 (p.2 の図 3.19 参照) は窒素原子上に不対電子をもつので, 2 分子が結合して二量体を形成する.

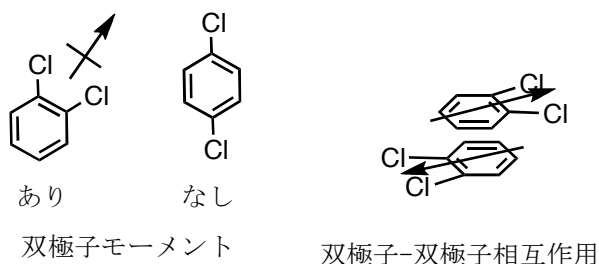


10. a. 酢酸 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (bp 118°C) > 酢酸エチル $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ (bp 77°C)
 酢酸は水素結合で二量化している.

b. アンモニア NH_3 (bp -33.4°C) > メタン CH_4 (bp -161.5°C)
 アンモニアは水素結合しているため.

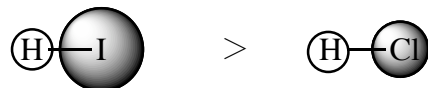


c. *o*-dichlorobenzene (bp 180°C) > *p*-dichlorobenzene (bp 174°C)
 オルト体は双極子モーメントがあるので, 双極子-双極子相互作用が分子間に働くため.



d. ヨウ化水素 (bp -35.4°C) > 塩化水素(bp -85.1°C)

ヨウ素原子は塩素原子よりも大きいため電子雲が広く分散している.
そのため, ロンドン分散力 (ファンデルワールス力) は HI のほうが
HCl よりも大きい.



ファンデルワールス力

1 1 . 酸素分子の軌道エネルギー準位図 (図 3.49) および窒素分子の軌道エネルギー準位図 (図 3.48), それぞれの不対電子の有無から判断する. 不対電子があるものは常磁性, ないものは反磁性である.