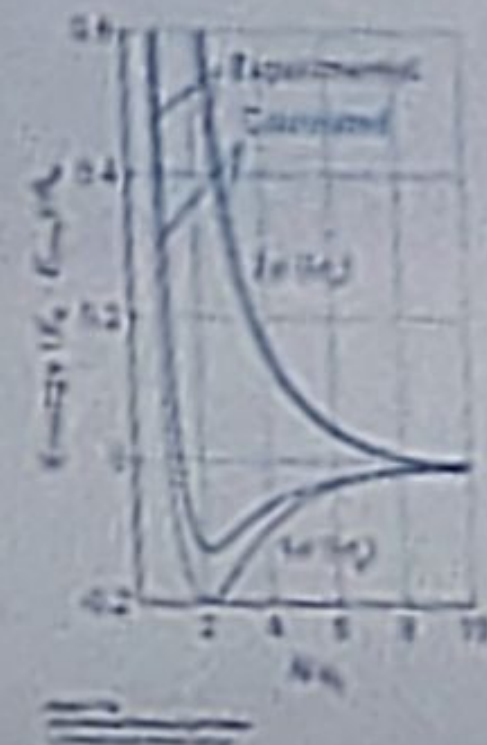


# 問1

周期表第一周期の等核（または同核）原子間における電子の確率密度を考える。電子の存在を二つの原子核間に見いだす事ができる最もエネルギーの高い軌道が結合軌道である場合には原子単体と比較して安定化され分子を形成し、反結合軌道となる場合には原子単体の方が安定となり分子を形成しない。この理由を説明しなさい。

## 【解答例】



水素分子イオンの  
分子ポテンシャル

## 結合オービタル

$$\psi_+^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB)$$



2個のH1sオービタルが重なり合い、結合性 $\sigma$ 結合を形成するとき、強め合う干渉が生じる

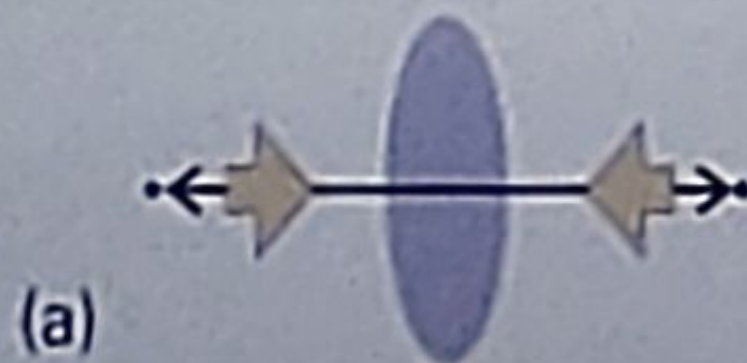
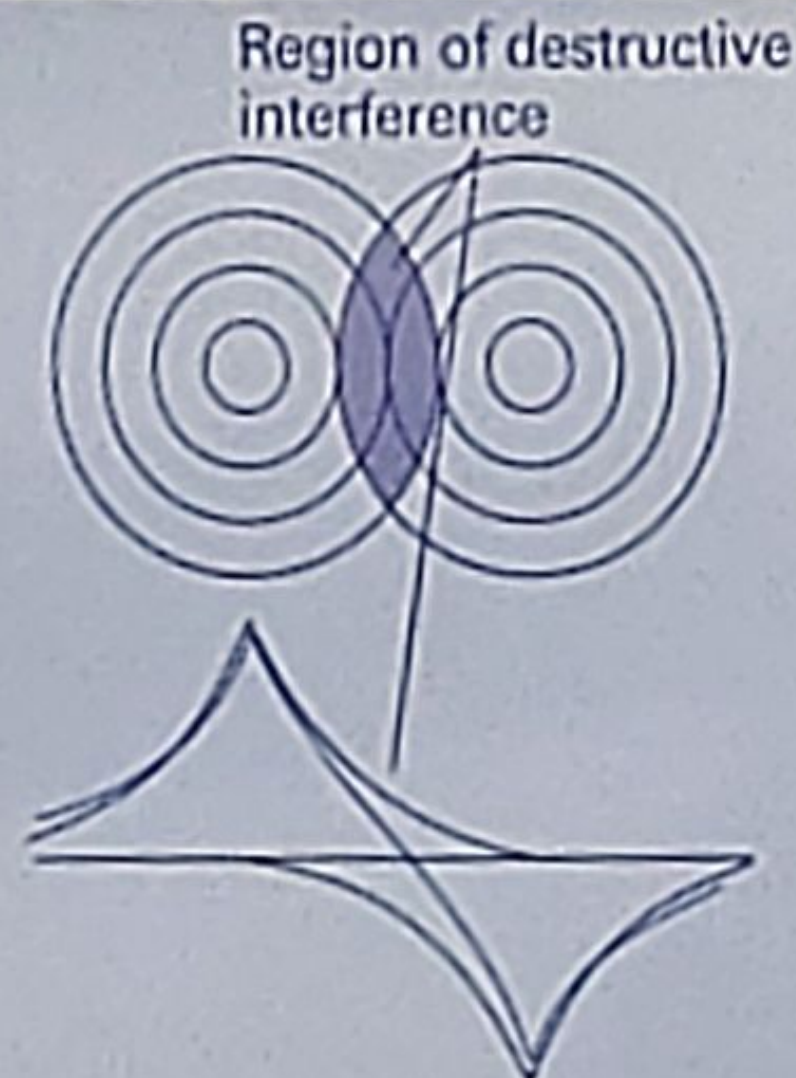
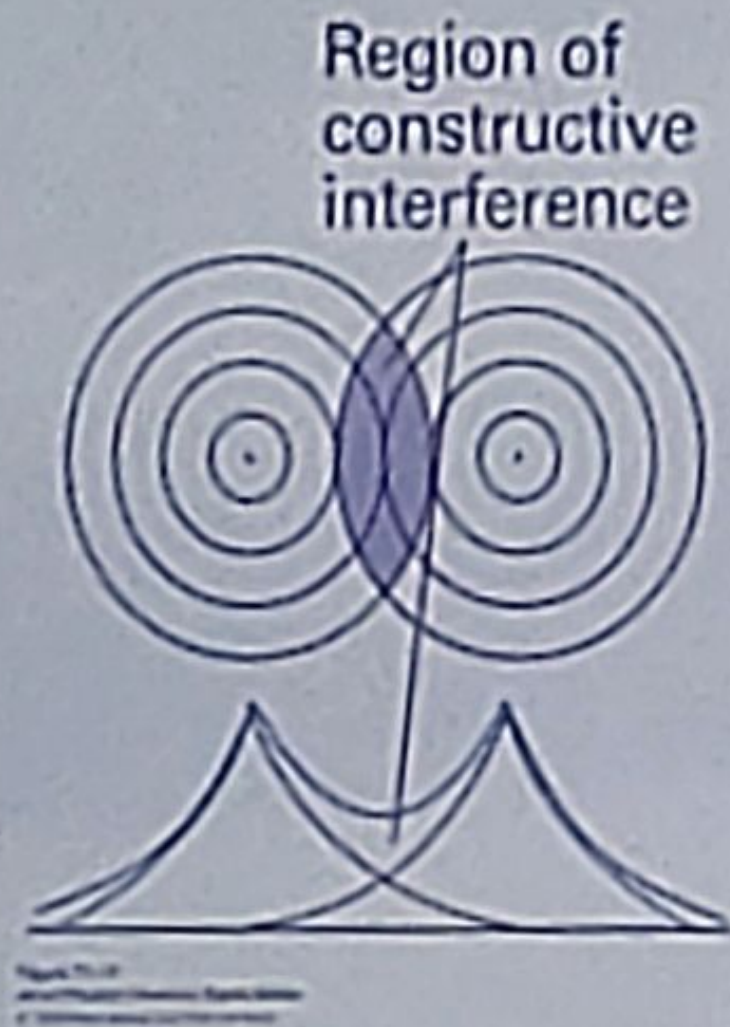
## 反結合オービタル

$$\psi_-^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB)$$



2個のH1sオービタルが重なり合い、反結合性 $2\sigma$ 結合を形成するとき、弱め合う干渉が生じる





(a) 結合性オービタル  
原子核は核間に蓄積された電子密度で引き寄せられる



(b) 反結合性オービタル  
外側に蓄積された電子密度により引き離される



## 問2

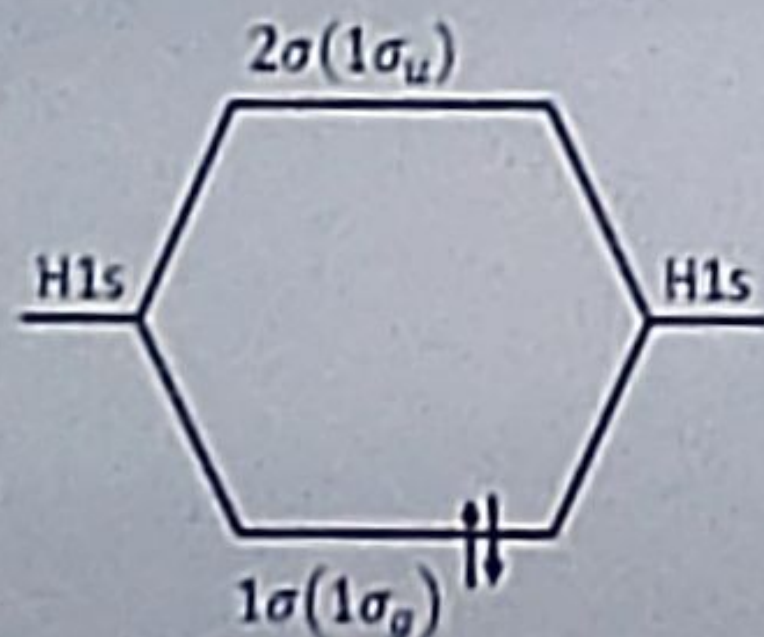
周期表第一周期元素において、水素は分子を形成し、ヘリウムは分子を形成しない。この理由をそれぞれのエネルギー準位図を作成して分子軌道法を用いて説明しなさい。

### 【解答例】

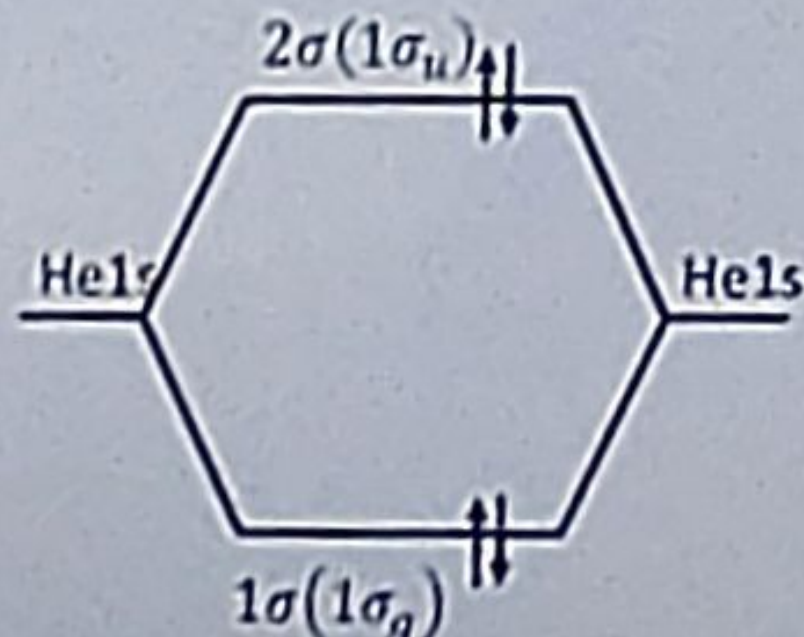
Heは2個の電子を保有

結合を形成すると $1\sigma^2$ と $2\sigma^{*2}$ となり原子状態よりも高いエネルギーを持つ

→ 不安定 → 分子を形成しない



H 1s オービタルの重なりからつくられた  
オービタル  
最低の利用可能なオービタル ( $1\sigma$ ) に電  
子を2個収容することで安定となり、 $H_2$ の  
規定電子配置となる



He 1s オービタルの2個の電子が2原子からなる  
分子を形成することで4個の電子がオービタ  
ルに収容される。この時結合電子2個、反結  
合電子2個としてエネルギーが異なるオービ  
タル ( $1\sigma$  と  $2\sigma$ ) に収容される。



問3

$H_2^+$ 、 $H_2$ 、 $He_2^+$ 、 $He_2$ について分子軌道法に基づく説明により分子の形成の可能性について述べなさい。また、もしこれら全てが分子を形成することができたとするときの結合の強さを求めて比較しなさい。

【解答例】

Heは2個の電子を保有

結合を形成すると $1\sigma^2$ と $2\sigma^{*2}$ となり原子状態よりも高いエネルギーを持つ

→ 不安定 → 分子を形成しない

結合次数で考える

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

$n$ と $n^*$ は結合オービタルと反結合オービタルにある電子の数

$$H_2 \text{では } b = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

$$H_2^+ \quad b = \frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$$

$He_2^+$ もほぼ同様で

$$b = \frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$$

$$He_2 \text{では } b = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

つまり、 $H_2$ は分子を形成、 $He_2$ は分子形成しない、 $H_2^+$ や $He_2^+$ は分子イオンとして存在する可能性はある。



問4

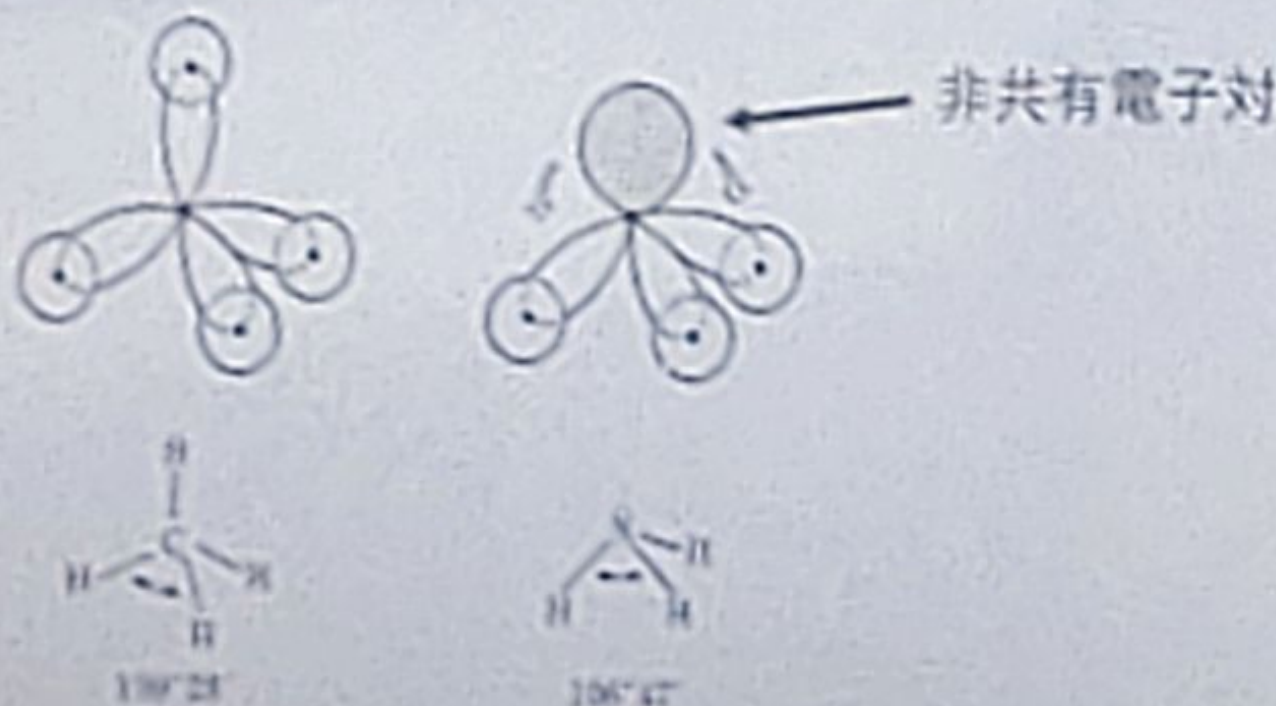
$\text{CH}_4$ のH-C-H結合の成す角度は $109.28^\circ$ であるのに対し $\text{NH}_3$ のH-N-H結合の成す角度は $106.47^\circ$ である。 $\text{NH}_3$ のH-N-H結合角度が $\text{CH}_4$ のH-C-H結合角度よりも小さくなる理由をVSEPR則 (valence shell electron-pair repulsion) を用いて説明しなさい。

【解答例】

$\text{CH}_4$ は $sp^3$ 混成軌道により全てのC-H結合が等価である

このため、H-C-Hの結合角は全て等しく、 $109.28^\circ$ となる。

$\text{NH}_3$ は $\text{CH}_4$ と同様に $sp^3$ 混成軌道により分子を形成するが、そのうちの一つは孤立電子対であるために他の3つの共有電子対と強く反発し、H-N-Hの結合角は狭くなるため $106.47^\circ$ となる。



(参考)

VSEPR則 (原子価殻電子対反発則)

非共有電子対間の反発 > 非共有電子対と共有結合電子対の反発 > 共有電子対間の反発

非共有結合電子対間の角度 > 非共有電子対と共有結合電子対間の角度 > 共有結合電子対間の角度



# 原子価殻電子対反発則

## VSEPR : Valence-Shell Electron-Pair Repulsion Model

### 一般原理

- 1) 中心原子の最外殻にある電子対が互いに反発を避けるためなるべく離れて空間に配置する
- 2) 電子対間の反発の大きさの順序は  $lp-lp > lp-bp > bp-bp$   
(lp = lone pair, bp = bonding pair)
- 3) lp-lp, lp-bpの角度はできるだけ  $90^\circ$  以上になる (鋭角にはならない)
- 4) 多重結合も一つのまとまった電子対として扱う
- 5) 不対電子を反発の小さな仮の電子対として扱う

電子対の数	2	3	4	5	6
構造					
形	直線形	三角形	四面体形	三方角錐形	八面体形

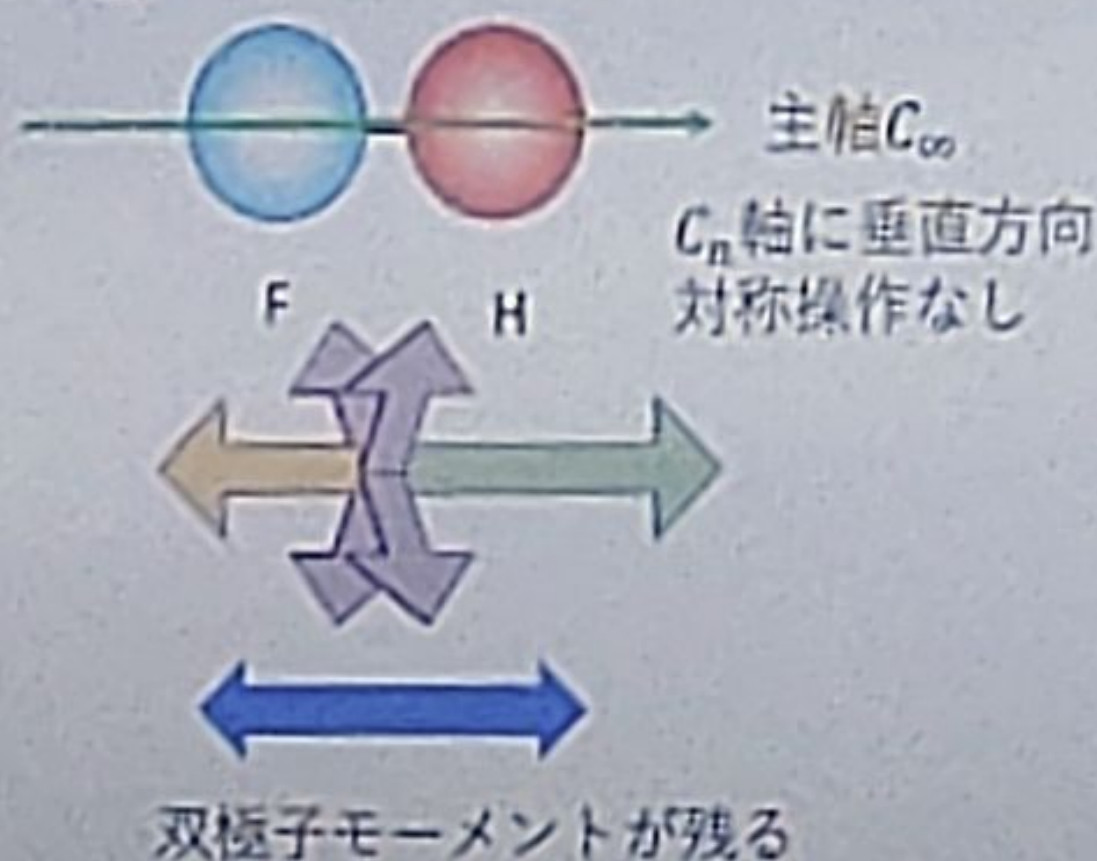


【解答例】

- (1) HF分子は結合軸に鉛直方向に $C_\infty$ のみを持つことから軸方法に对称性は無く、極性分子と言える。

$E, C_\infty, \infty$ 個の $\sigma_v$   $\longrightarrow$  つまり、对称要素は $\infty$ 個ある

点群： $C_{\infty v}$





【解答例】

(2) H1sオービタルはプロトンと比較して13.6eV低い  
(安定)

F2pオービタルは17.4eV低い (より安定)

→ HFの $\sigma$ 結合軌道はF2pにより構成され、結合形成のためにHから提供された電子はF側に偏る。

→ Hはプラスに帯電し、Fはマイナスに帯電することから極性分子と言える

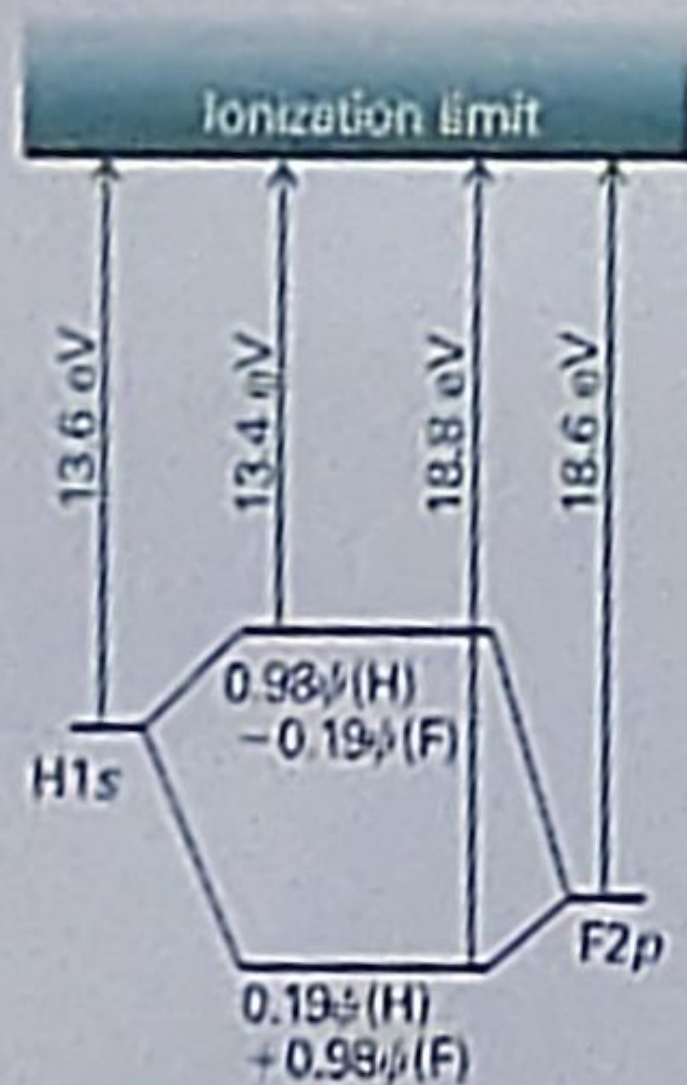


Figure 11.26  
Atomic Orbital Combinations, Bonding and Antibonding  
© 2005 Pearson Education, Inc. and W. H. Freeman & Co.

(3)  $|x_A - x_B| < 1.7$ であればこの結合は幾分かのイオン結合性を含む共有結合

$|x_A - x_B| > 1.7$ の時にはイオン結合性が主となる

HFの場合、 $|x_F - x_H| = |3.88 - 2.1| = 1.78$ であり、イオン結合性二原子分子となる  
事から極性分子であると言える



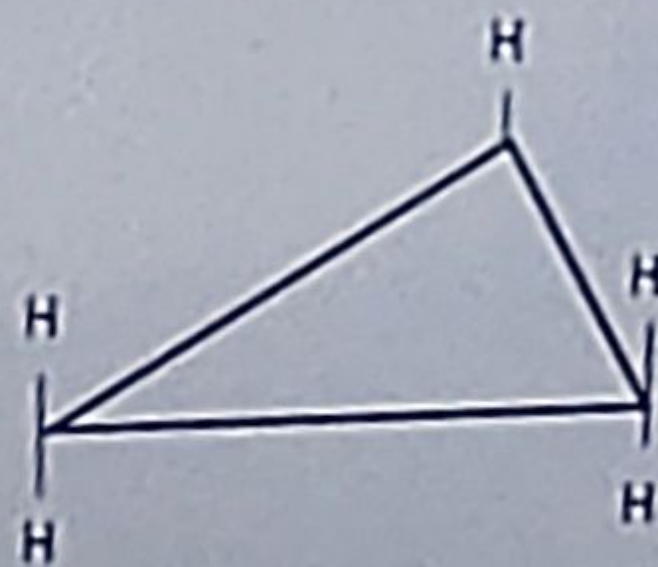
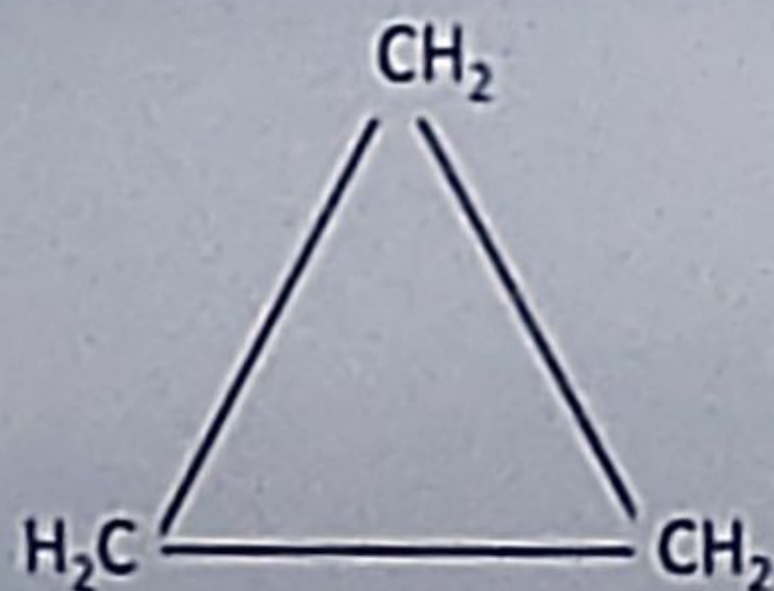
問6

シクロプロパン ( $C_3H_6$ ) に関する以下の設問に答えなさい。

- (1) シクロプロパンの分子構造を書きなさい。
- (2) シクロプロパンの対称操作を全て挙げ、点群を示し、ステレオ投影図を作成しなさい。

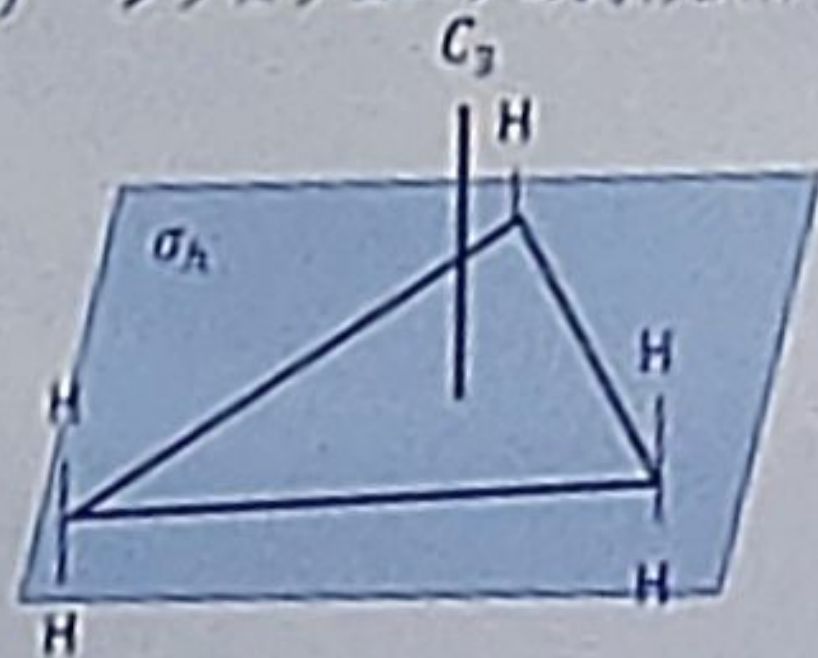
【解答例】

(1)

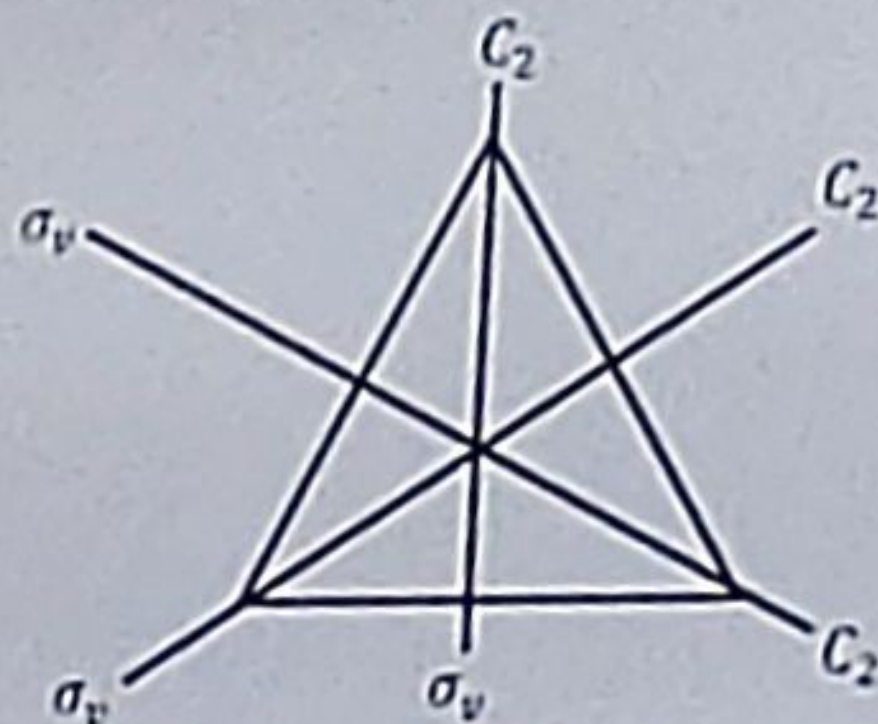




- (2) シクロプロパンの対称操作を全て挙げ、点群を示しなさい



$$D_{3h}: C_3, \sigma_h, 3C_2, 3\sigma_v$$



上から見たとき

- (3) シクロプロパンのステレオ投影図を作成しなさい。



シクロプロパンのステレオ投影図

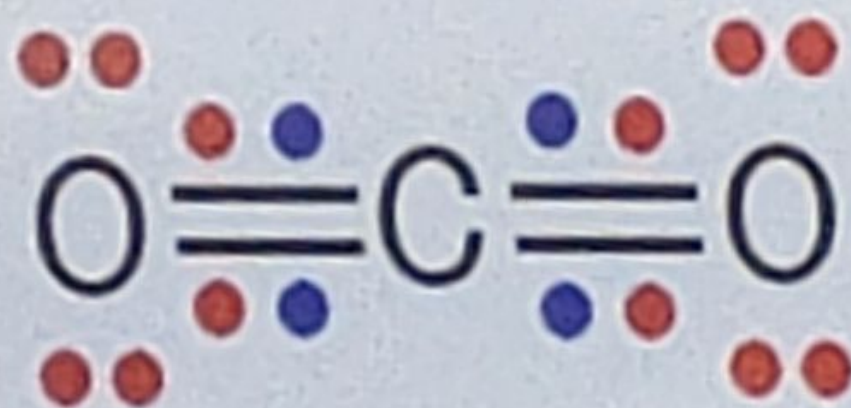


問7  $\text{CO}_2$ 分子がルイス構造を形成するために形成する結合の様式を述べ、ルイス構造を形成していることが分かるように電子を配置した図を描きなさい。

Cの価電子数 = 4 ( $2s^2 2p^2$ )  
Oの価電子数 = 6 ( $2s^2 2p^4$ )  
総価電子数 =  $4 + 2 \times 6 = 16$



$$N_{bc} = (8 \times 3 - 16) / 2 = 4$$



$D_{nh}$ 群:  $D_n$ 群の要素をもち、主軸 ( $C_n$ 軸) に垂直な  $\sigma_h$  を有する分子  
 $\Rightarrow C_\infty$  と  $\sigma_h$  を持つことから  $D_{\infty h}$



# 問8

次の分子の対称要素をそれぞれ全て挙げ、どの分子が極性を示すかを答えなさい。

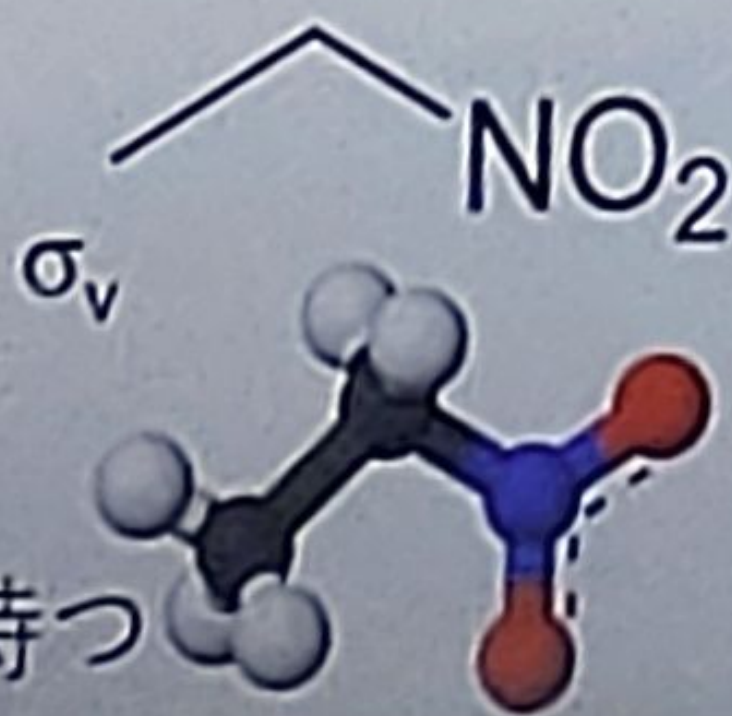
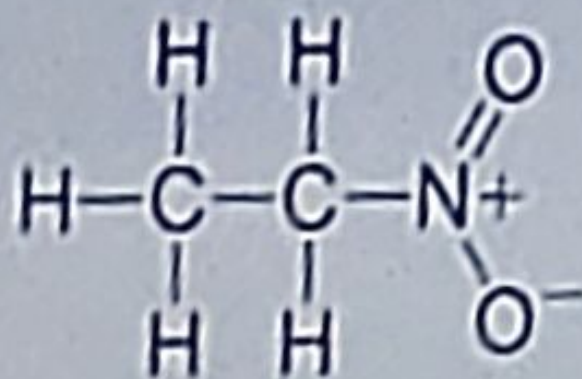
(a) ピリジン (b) ニトロエタン (c) 気相の臭化水銀



ピリジン:  $C_{2v}$

$C_2, \sigma_v$

ニトロエタン



固体状の臭化水銀 ( $HgBr_2$ )



$C_{\infty}, C_2, \sigma_h$  (無数ある)

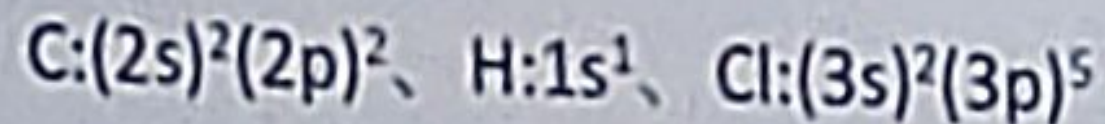
$\sigma_v$  (無数ある)

極性は(a)と(b)が持つ



問9 ClHC=C=CHClに関する設問(1)から(5)に答えなさい。

(1) この分子を構成する原子の最外殻電子数と電子配置を答えなさい。



(2) この分子の総電子数 ( $V$ ) および分子内の総共有結合数 ( $N_{cb}$ ) を求めなさい。

$$V=4 \times 3+7 \times 2+1 \times 2=28, N_{cb}=(8 \times 5+2 \times 2-28)/2=8$$

$n$ 原子分子の時には

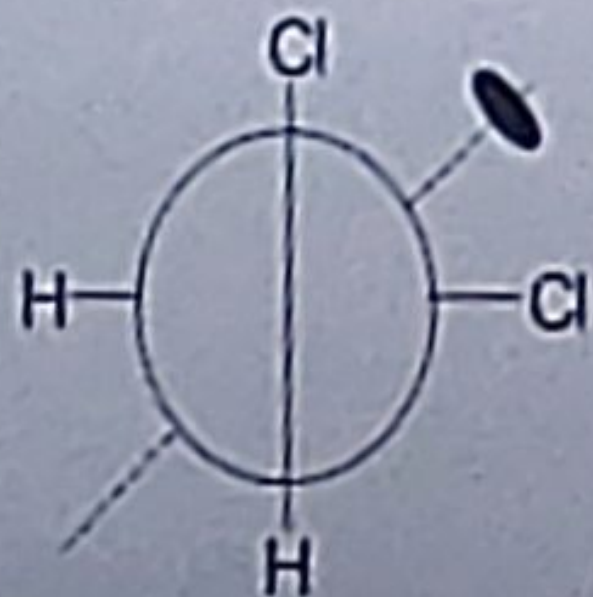
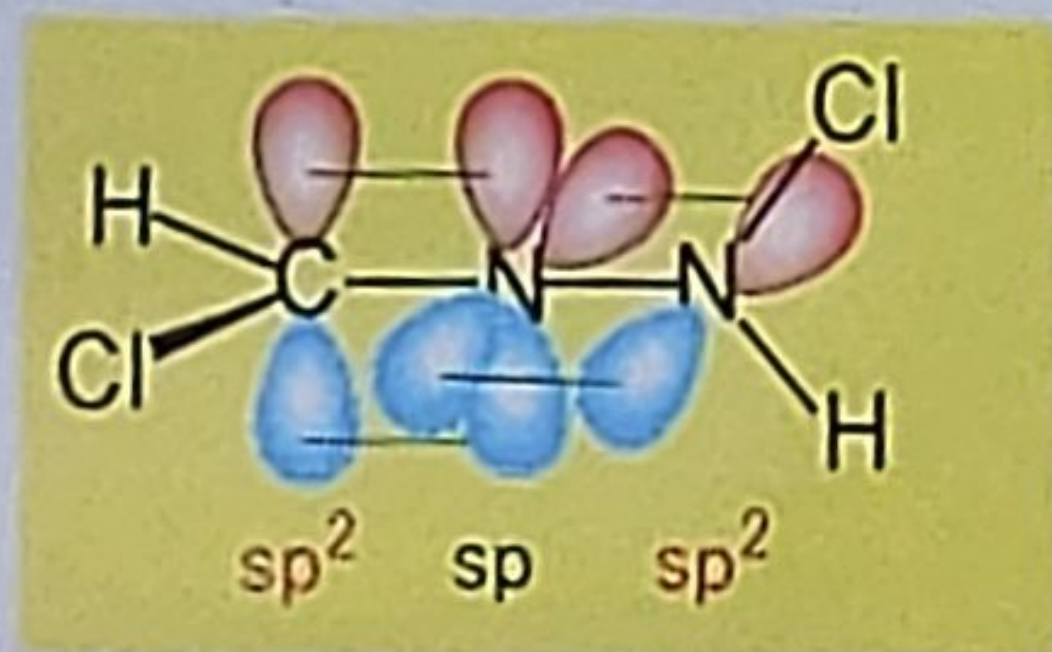
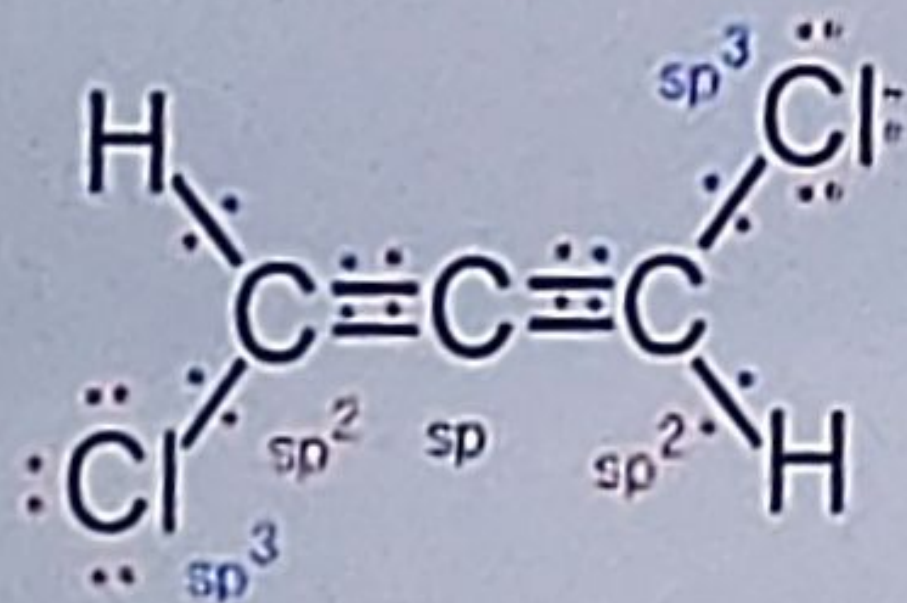
$$N_{cb} = (8n - V)/2$$

水素 $m$ 個を含む $n$ 原子分子 (水素は別に算入) の場合には

$$N_{cb} = (8n + 2m - V)/2$$



- (3) 原子価結合法によりルイス式を作成しなさい。  
 (4) (3)で求めたルイス式を基に立体的なルイス式を予測し、この分子がcis、trans異性体を持たないことを説明しなさい。  
 (5) 対称操作を全て挙げなさい。



EとC<sub>2</sub>のみ