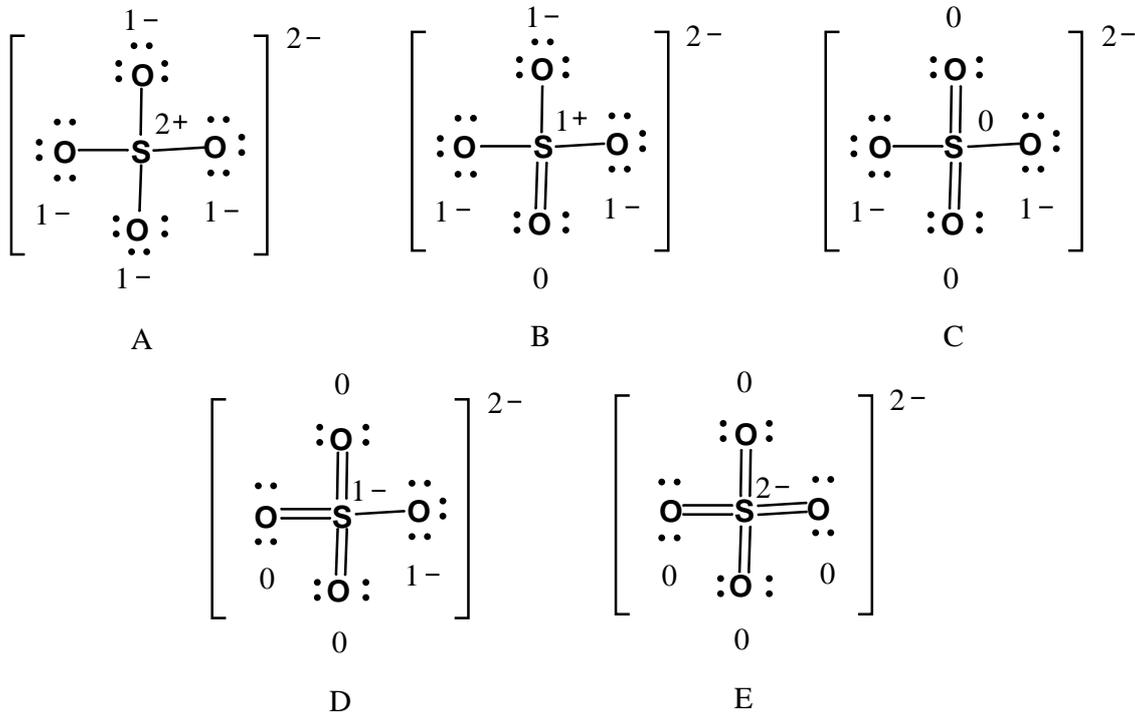


例題 9.6 原子形式電荷の計算

硫酸イオンの電子構造を表す、5通りの方法について S と O の原子形式電荷を計算しなさい。

解：中心に S 原子を持つ、硫酸イオンは 32 個の原子価電子を持ちます(6A 族原子に各 6 個、それに負電荷に 2 個)。多くの構造が描けます(B,C,D は他の共鳴構造もあることに注意)



一例として、B の形式電荷の計算を考えてみます。

$$\text{S 原子の形式電荷} = 6 - 0 - (1/2) \times 10 = 1+$$

$$\text{二重結合性 O 原子の形式電荷} = 6 - 4 - (1/2) \times 4 = 0$$

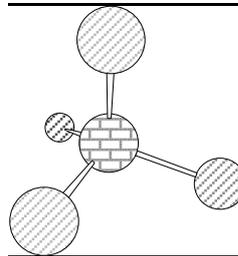
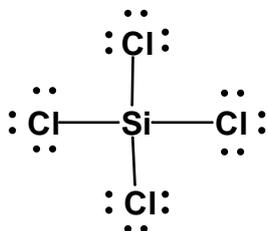
$$\text{一重結合性 O 原子の形式電荷} = 6 - 6 - (1/2) \times 2 = 1-$$

構造の A と E はイオン全体の電子構造への寄与が余りありません、共に S 上に高い電荷が集まるからです。その上、E は O よりも電気陰性の小さい S 上に 2- 電荷が位置します。構造 C は S と O の電荷を最小にし、S の形式電荷を 0 としてより電気陰性の O に 0 または 1- を与えます。従って、構造 C が硫酸イオンの全体の電子構造の中で最も大きく寄与します。

例題 9.7 分子の形を予測する

4 塩化ケイ素、 SiCl_4 の形を予測しなさい

解：どんな分子やイオンでも、その形を予測する第一段階はルイス構造を描くことです。



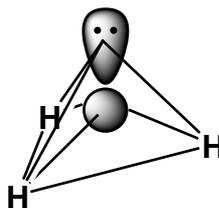
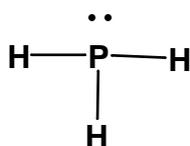
ルイス構造は、なんら特別な方法で描く必要はありません。4 個の共有単 Si-Cl 結合で囲まれている事実を表すだけです。しかし最後のところが必要とする重要な情報です。4 個の結合対が Si に対し 4 個の共有単結合を形成することから、正四面体構造が Cl-Si-Cl 結合角、 109.6° の SiCl_4 分子に予測されます。この予測は SiCl_4 の構造結果と一致します。

例題 9.8 分子の形を見つける

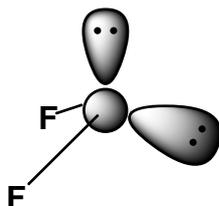
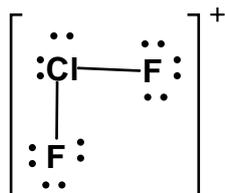
PH_3 および ClF_2^+ の分子の形は？

解：

1. ホスヒン、 PH_3 のルイス構造は中央の P 原子が 4 個の電子対によって囲まれます、よって電子対の配置は正四面体です。4 対の内 3 個は末端原子との結合に利用されるので、中央の P 原子と 3 個の H 原子は NH_3 のような三方錐分子形を形成します。



2. イオン ClF_2^+ は 20 個の原子価電子を持ちます。 ClF_2^+ の中心の Cl 原子は 4 個の電子対に囲まれ、よって電子対構造は正四面体です。4 対の内 2 個が結合形成に用いられます。



例題 9.9 分子の形の予測

ICl_4^- イオンの形は？

解： ICl_4^- イオンは 36 個の原子価電子を持ちます。(各原子が 7A 族に属し、全部で 35 個の電子と負電荷の 1 個が加わります。)これは XeF_4 と等電子的で、ルイス構造は似ています。 XeF_4 の場合のように、二つの孤立対は出来るだけ空間を要求します。そこで分子面の上下に位置するのがベストです。 ICl_4^- イオンは従って、正方形を取ります。

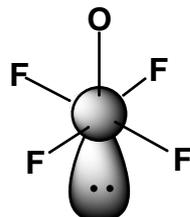
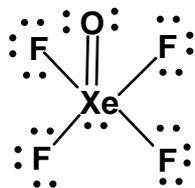
例題 9.10 分子やイオンの形を見つける

NO_3^- 及び OXeF_4 の形は？

解：

1. NO_3^- イオンは CO_3^{2-} イオンと同じ原子価電子数です；すなわち硝酸塩と炭酸塩は等電子的です。よって、炭酸イオンと同様に、硝酸イオンの電子対構造と分子の形は平面三角形です。(図参照)

2. OXeF_4 分子は 42 個の原子価電子を持ちます： $8(\text{Xe}) + 6(\text{O}) + 4 \times 7(\text{F})$ 。ルイス構造を描く指針から、中心の Xe 原子に全部で 6 電子対、その内の 1 個が孤立対です。 $\text{Xe}=\text{O}$ 結合が形成されることに注意して下さい；そうでないと Xe と O の形式電荷がそれぞれ 1+ と 1- になります。Xe 原子周りの 6 電子対は電子対構造が正八面体であることを示します。構造対の 5 個が結合対であるので、分子の形は正方錐です。O と F 原子は原理的に位置し、O あるいは F は孤立対の反対側です。実際の分子の形は図に示した通りです。



例題 9.11 分子の極性

三フッ化窒素(NF_3)、ジクロロメタン(CH_2Cl_2)、四フッ化硫黄(SF_4)は極性ですか、非極性ですか？極性ならば、分子の負極と正極の側を示しなさい。

解： NF_3 は NH_3 と同じ錐体(ピラミッド)構造を取ります。F が N よりも電気陰性で、各結合は分極します、より負な端は F 原子です。 NF_3 は全体として極性分子です。

CH_2Cl_2 では電気陰性度は $\text{Cl}(3.0) > \text{C}(2.5) > \text{H}(2.1)$ の順序です。H-C と C-Cl の結合は分極していますが、全体としての電子の動きは H 原子から Cl 原子に向かってです。C 原子周りの電子対構造は正四面体ですが、分極した結合が対称な配置にはなれません。よって分子は 2 個の Cl 原子に向かって負端を、2 個の H 原子に向かって正端を持って分極します。

四フッ化硫黄(SF₄)は三方両錐の電子対構造を取ります(Fig. 9.13)。孤立対は位置の一つを占めるので、S-F結合は対称に配置されません。その上、S-F結合は非常に極性で、Fに負端を持つ結合双極子です。(χ(S) = 2.5, χ(F) = 4.0; Fig. 9.7 参照) よって、SF₄は極性分子です。アキシアルのS-F双極子は互いに相殺します；共に反対を向いています。しかし、エカトリアルルのS-F結合双極子は共に分子の片方を向いています。よって正味の双極子は 0.632 D です。

