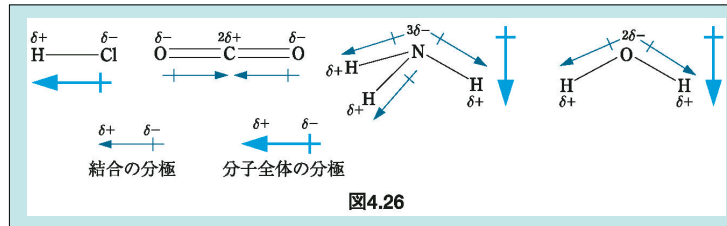


第4章 原子から分子へ

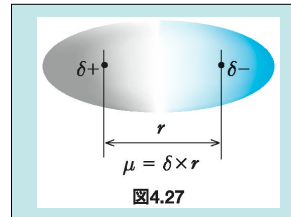
4.8 極性分子と原子の電気陰性度

- (a) 無極性結合: 等核二原子分子など ⇒ 無極性分子
- (b) 極性結合: 異核二原子分子など ⇒ 極性分子



- $\delta^+$ ,  $\delta^-$ : 部分電荷
- 結合の分極: ベクトル量
- $\text{CO}_2$ 分子: 無極性分子

• 双極子モーメント: 極性分子の分極の程度を定量的に表す。  
 $\mu = \delta \times r$



• HCl分子の部分電荷  $\delta$  の計算と, 結合のイオン性

双極子モーメント:  $\mu = 3.70 \times 10^{-30} \text{ C m}$  (誘電率の測定)  
 結合距離:  $r = 127.5 \text{ pm}$  (回転振動スペクトル)

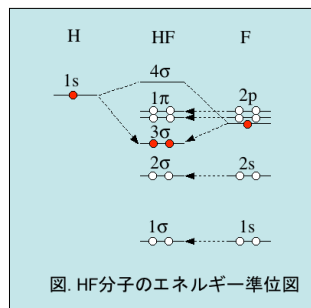
$$\delta = \frac{\mu}{r} = \frac{3.70 \times 10^{-30} \text{ C m}}{127.5 \times 10^{-12} \text{ m}} = 2.90 \times 10^{-20} \text{ C}, \quad \frac{\delta}{e} = \frac{2.90 \times 10^{-20} \text{ C}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.181$$

• 分子の極性を波動関数で考える。<参考>

二原子分子の波動関数(分子軌道  $\phi$ )としては, 重みの係数が異なること。

$$\phi = c_a \psi_a + c_b \psi_b = c_a \left( \psi_a + \frac{c_b}{c_a} \psi_b \right) = N (\psi_a + \lambda \psi_b), \quad (|\lambda| > 1, \text{ contribution of } b)$$

異核二原子分子では, 分子軌道(MO)を形成するとき, 低いエネルギーの原子軌道(AO)をもつ原子が電子を引きつけやすくなる。  
 (例) HFの分子軌道(MO)の形成  
 H: 1s 軌道 (-13.61 eV)  
 F: 2p 軌道 (-19.86 eV)



## (c)電気陰性度

- 共有電子対を引きつける傾向を定量的に表す数値  
(ポーリングの電気陰性度  $\chi$ )-(表4.1) [電子親和力, イオン化エネルギー]

H	2.20												
Li	0.98	Be	1.57	B	2.04	C	2.55	N	3.04	O	3.44	F	3.98
Na	0.93	Mg	1.31	Al	1.61	Si	1.90	P	2.19	S	2.58	Cl	3.16
K	0.82	Ca	1.00	Ga	1.81	Ge	2.01	As	2.18	Se	2.55	Br	2.96
Rb	0.82	St	0.95	In	1.78	Sn	1.96	Sb	2.05	Te	2.10	I	2.66

ポーリングは、異核二原子分子(A-B)のエネルギー[ $E_{A-B}$ ]は、共有結合構造(cov, A-B)にイオン構造( $A^+B^-$ )が加味されて安定化されると考えた。

異核二原子分子(A-B)のエネルギー [ $E_{A-B} < 0$ ]

共有結合構造(cov, A-B)のエネルギー [ $E_{cov, A-B} < 0$ ]

その差を共鳴エネルギー[ $\Delta_{AB}$ ]と名付けた:イオン構造( $A^+B^-$ )の寄与

$$\Delta_{AB} = E_{cov, A-B} - E_{A-B} > 0 \quad (\text{B原子が負電荷})$$

- 共鳴エネルギー[ $\Delta_{AB}$ ]と、原子A, Bの電気陰性度[ $\chi(A), \chi(B)$ ] <参考>

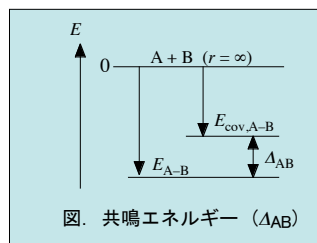
$$\Delta_{AB} = E_{cov, A-B} - E_{A-B} > 0 : (E_{cov, A-B}, E_{A-B} < 0)$$

$$\chi(B) - \chi(A) = \sqrt{\Delta_{AB}}$$

$$[\chi(C) - \chi(B)] + [\chi(B) - \chi(A)] = \chi(C) - \chi(A)$$

に対して、以下の式がほぼ対応する。

$$\sqrt{\Delta_{BC}} + \sqrt{\Delta_{AB}} = \sqrt{\Delta_{AC}}$$



- 共鳴エネルギーの求め方 <参考>

[符号: 共鳴エネルギー( $\Delta_{AB}$ )と、結合エネルギー( $E(x-x), E(x-y)$ )  $> 0$ ]

$$\Delta_{AB} = E_{cov, A-B} - E_{A-B}$$

$$E_{cov, A-B} = -[E(A-A) + E(B-B)] / 2 < 0$$

$$E_{A-B} = -E(A-B) < 0 \quad (\text{結合エネルギーは実験値})$$

・分子間力

その一つに、双極子-双極子相互作用（極性分子間）

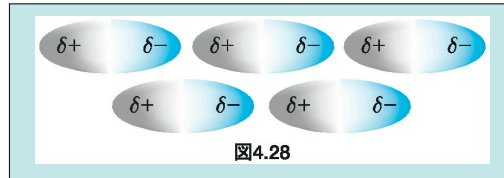


図4.28

2粒子間のポテンシャルエネルギー（ $r$ : 粒子間距離）＜参考＞

- (1) 点電荷-点電荷  $\phi(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$  ( $1/r$ : 長距離相互作用)
- (2) 双極子-双極子  $U_o(r) = -\frac{2}{3} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{(\mu_1 \mu_2)^2}{kTr^6}$
- (3) 双極子-誘起双極子  $U_i(r) = -\frac{1}{8\pi^2\epsilon_0} \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$  ( $1/r^6$ : 短距離)

4.9 分散力（ファン・デル・ワールスカ）

・無極性分子間での相互作用

ある瞬間、瞬間では、電子分布に偏りが生じている。そのため、分子間に弱い引力が働く。→ロンドンの分散力

分散力は分子の表面積に比例して増加する。⇒無極性分子の液化  
 ペンタン( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )は36°C以下では液体である。

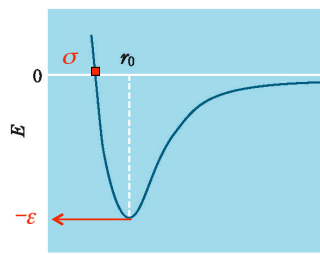


図4.29

・分散力に基づく、2分子間のポテンシャルエネルギー ＜参考＞

$$U_d(r) = -\frac{1}{16\pi^2} \left[ \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \right] \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (I: \text{イオン化エネルギー})$$

( $\alpha$ : 分極率)

・レナード・ジョーンズ(LJ)ポテンシャル（分散力と反発力に基づく）

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

非常な近距離: 核間反発(斥力)  
 や電子雲の重なりによる反発力

4.10 水素結合

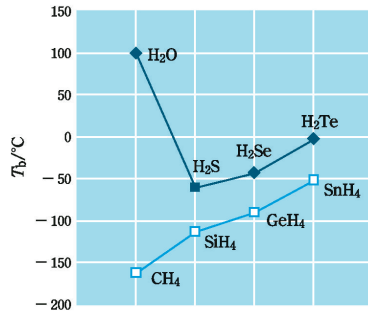


図4.30

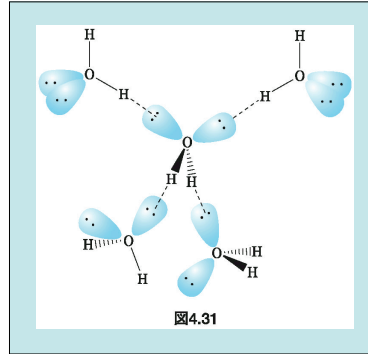


図4.31

- ・無極性分子: 沸点の上昇は分散力の増加の結果
- ・水(H<sub>2</sub>O)は特殊, HFやNH<sub>3</sub>も同様な傾向を示す。  
(注意)水素結合によるエネルギーの安定化は, 約10~40 kJ mol<sup>-1</sup>で, 共有結合による安定化の約1/10にすぎない。  
⇒温度・圧力の影響を受けやすい。

第5章 いろいろな結晶 (無機化学参照)  
(5.3 電子配置の安定性の他は参考)

5.1 固体の分類

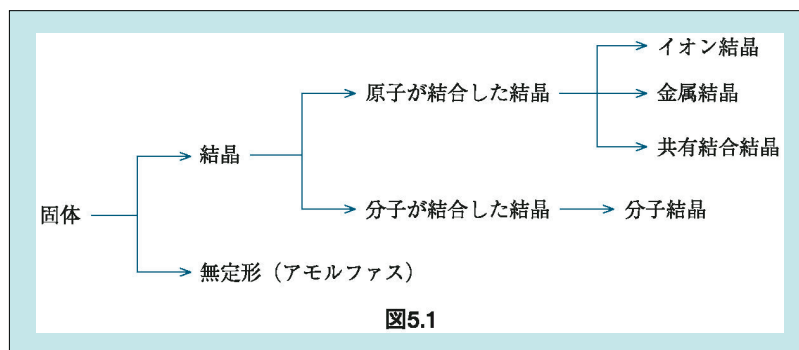
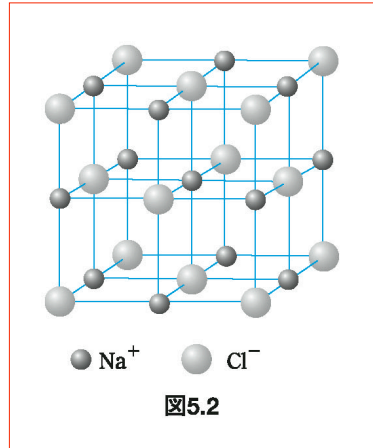


図5.1

- 結晶: イオン結晶, 金属結晶, 共有結合結晶, 分子結晶
- 無定形(アモルファス)-明確な融点を持たない

5.2 イオン結晶



$\text{Na(g)} + \text{Cl(g)} \rightarrow \text{NaCl(s)}$   
 ・イオン化エネルギー ( $I = 495.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )  
 $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$   
 ・電子親和力 ( $E_{\text{ea}} = 349.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ )  
 $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$   
 <・静電的位置エネルギー(イオン対)>  
 $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{g})$   

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
  
 ・格子エネルギー  
 気相状態のカチオンとアニオンが  
 集合して、結晶をつくるときに放出  
 されるエネルギー  
 $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$   
 $\text{NaCl} : 771 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>の結晶はなぜできないのか？

5.3 電子配置の安定性

・イオン化エネルギー  $I$ : 原子のイオン化に必要なエネルギー(正)  
 $\text{M(g)} \rightarrow \text{M}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$   
 ・電子親和力  $E_{\text{ea}}$ : 原子が電子を受け取ったときのエネルギー低下(正)  
 $\text{X(g)} + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$   
 <ともに、内殻電子による遮蔽効果が重要> <閉殻:  $ns^2 np^6$ >

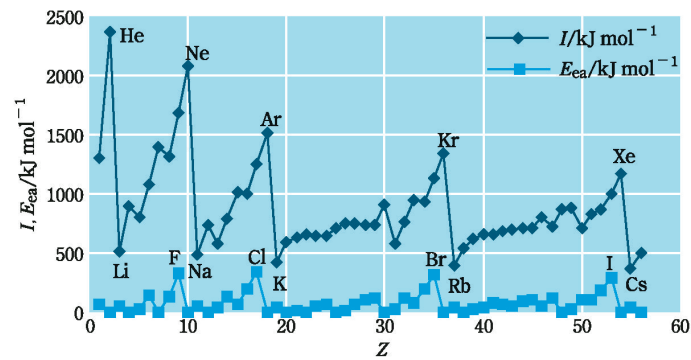
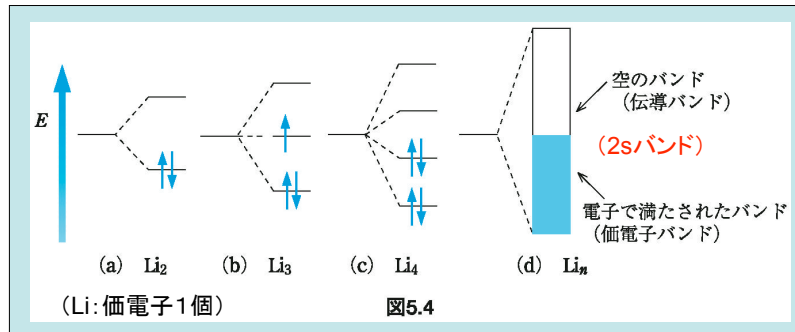
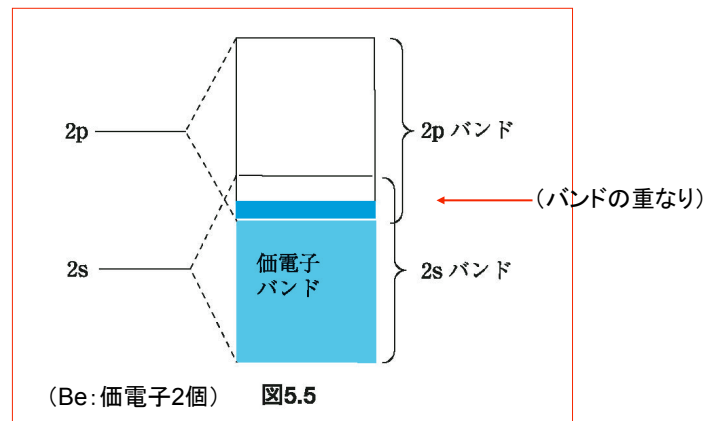


図5.3

5.4 金属結合



- Liの単体: 原子の電子不足を補うために、無限に多くの原子で電子を共有する。
- 原子数が増えると軌道間のエネルギーギャップが狭まる⇒バンドの形成
- 価電子バンド=電子で満たされたバンド(電子は自由に動けない)
- 伝導バンド=空のバンド(電子は自由に動ける→自由電子)
- 電子を空軌道に励起するのに必要なエネルギーは非常に小さい。



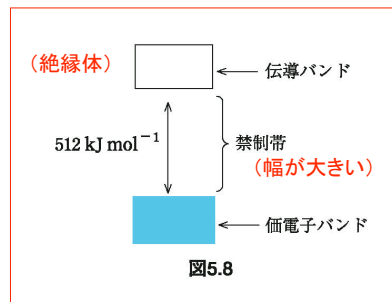
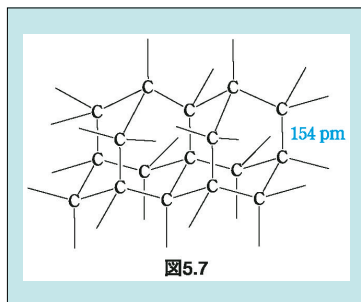
- ベリリウム(Be:  $1s^2 2s^2$ )のバンド構造  
2sと2pバンドの両方が完全に電子で満たされない。  
電子は励起されやすい→金属的性質をもつ。

5.5 共有結合結晶

表5.1 非金属元素がつくる単結合の結合エネルギー ( $E / \text{kJ mol}^{-1}$ )

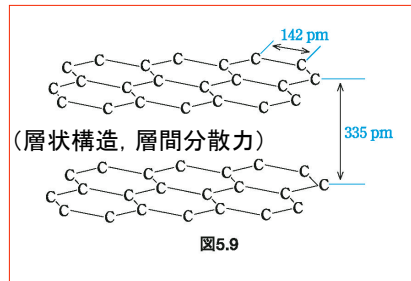
C—C	348	N—N	161	O—O	142
C—H	413	N—H	391	O—H	464
C—O	360	N—O	163		
C—N	305				

(ダイヤモンド: 3次元ネットワーク, C原子は $sp^3$ 混成軌道, C—C結合は安定)

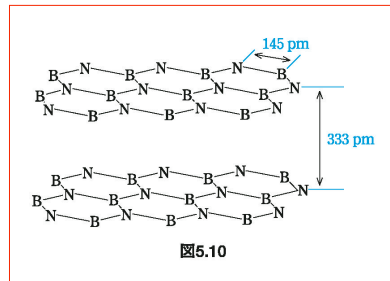


- ・絶縁体: 結合電子対は2つの原子に共有されて移動できない。
- ・禁制帯: 価電子バンドと伝導バンドとの間に大きなエネルギー差がある。
- ・バンドギャップ: 禁制帯の幅

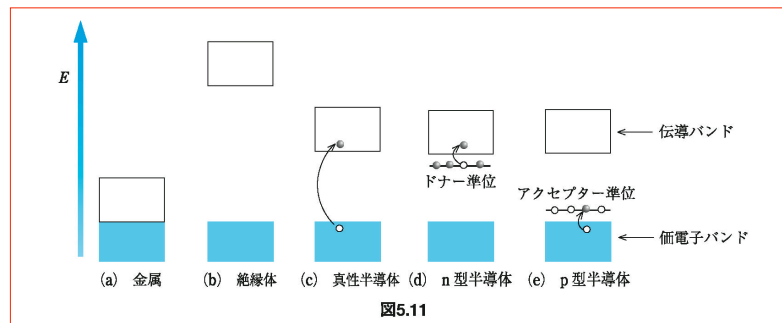
・同素体: グラファイト(C:  $sp^2$ 混成軌道)  
 (面方向に電流は流れる:  $\pi$ 電子)



・グラファイト型の窒化ホウ素  
 (第2周期の原子が作る $\pi$ 結合は安定)



## 5.6 半金属と半導体



- ・半金属元素  
金属性(ビスマス Bi, アンチモン Sb)  
真性半導体(ケイ素 Si, ゲルマニウム Ge: 原子間は共有結合)
- ・不純物半導体 (共有結合に対する電子の過不足)  
n型半導体(電子, ドナー準位): 14 族原子+15族原子  
p型半導体(正孔, アクセプター準位): 14 族原子+13族原子

## レポート課題

## 「課題とレポートのページ数」

第3章および第4章で学んだ内容の中で、特に興味を抱いた事柄に関して調べ、同志社大学レポート用紙あるいはA4用紙3~5枚に、調べたことをまとめて提出せよ。ワープロ書きもOK。

なお、参考にした文献があれば、その文献(「著者・雑誌名・巻・ページ数・年号」, 「著者・本の題名・出版社名・出版年」など)を記しておくこと。

また、最後に必ず、調べた事柄および授業に関する感想文を書いておくこと。

## 「レポート提出日と提出場所」

授業で第4章終了後、2週間後の授業開始前に、教壇の上に提出すること。

なお、何らかの理由でその週に提出できなかった場合は、その次の週の授業開始前に、教壇の上に提出すること。

(教室以外の場所では受け取らない)