

# 無機化学

2010年4月～2010年8月

第10回 6月16日

原子価結合法と分子軌道法

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

6月9日

(1) 3d遷移元素(Sc-Zn)の最外殻電子配置を示し、3d遷移元素のイオン化エネルギーがほぼ等しい理由を説明しなさい。

19	K	[Ar] 4s	
20	Ca	[Ar] 4s <sup>2</sup>	3d遷移元素は、イオン化する
21	Sc	[Ar] 3d4s <sup>2</sup>	際に、4s電子を失ってイオンに
22	Ti	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	なる。したがって、3d遷移元素
23	V	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	のイオン化エネルギーはほぼ
24	Cr	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s	等しい。
25	Mn	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	
26	Fe	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	
27	Co	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	
28	Ni	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	
29	Cu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s	
30	Zn	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	

4月7日

## 授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式
- 3回 波動関数のボルンの解釈・不確定性原理
- 4回 並進運動: 箱の中の粒子・トンネル現象
- 5回 振動運動: 調和振動子・回転運動: 球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 **原子価結合法と分子軌道法**
- 9回 種々の化学結合: イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 分子の対称性
- 11回 結晶構造
- 12回 非金属元素の化学
- 13回 典型元素の化学
- 14回 遷移元素の化学
- 15回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

3

378

## 11章 分子構造

分子構造の理論

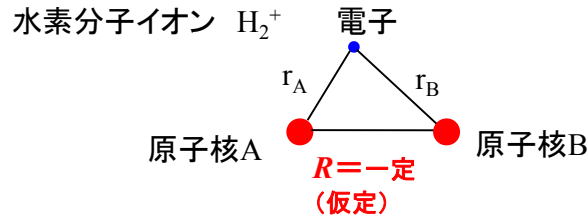
原子価結合法  
Valence Bond Theory  
VB法

分子軌道法  
Molecular Orbital Theory  
MO法

ボルン・オッペンハイマー近似

分子における電子の性質を調べるときは、原子核は静止しているとみなすことができる。なぜなら、原子核は電子よりずっと重いので、その動きは電子に比べるとゆっくりである。

原子核間距離を一定値  $R$  であると仮定すると、例えば、水素分子イオン  $H_2^+$  の1電子波動関数を厳密に解くことができる。



ボルン・オッペンハイマー近似



水素原子 H

水素分子イオン  $H_2^+$

{ 原子核 1  
電子 1

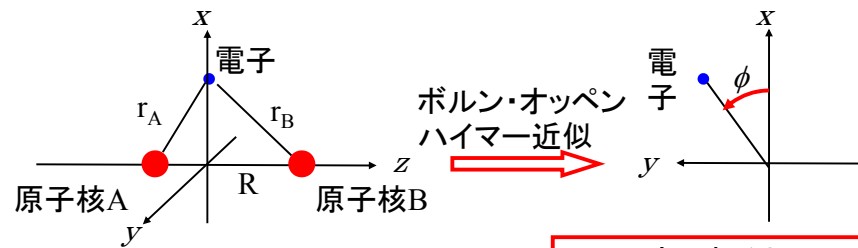
{ 原子核 2  
電子 1

独立変数 1

独立変数 3

解析的に厳密に解ける

解析的に厳密に解くことはできない。近似を用いて、変数の数を減らさないと解けない。



独立して自由に動く3つの粒子の運動

3体問題(多体問題)

厳密に解くことはできない

$R = \text{一定}$  であると、 $r_A$  と  $r_B$  は独立ではない。

$$\begin{cases} \xi = (r_A + r_B)/R \\ \eta = (r_A - r_B)/R \\ \phi \end{cases}$$

回転楕円体座標を用いて厳密に解くことができる。

分子のポテンシャルエネルギー曲線

ボルン・オッペンハイマー近似を用いて、それぞれの原子核間距離におけるシュレディンガー方程式を解いてエネルギーを求めることができる。原子核間距離に対してエネルギーをプロットしたものを、分子のポテンシャルエネルギー曲線という。

電子が原子核から無限遠に離れたときのエネルギーをゼロとする。

平衡核間距離  $R_e$  のときエネルギーが最小値をとり、最も安定な分子を作る。

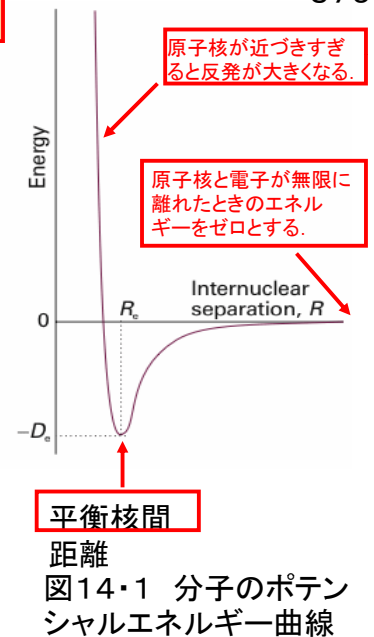


図14・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

## (1) 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

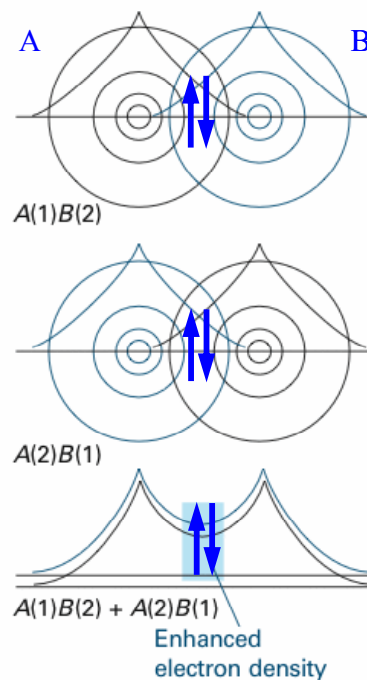
ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)



スレーターやポーリングによる多電子系への拡張

VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。

スピン対形成、 $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合、混成などの用語が導入された。



VB法では、原子Aと原子Bにそれぞれ局在している電子のオービタルが重なり合って結合を作ると考える。

図11・2 原子価結合法による水素分子の化学結合の説明

結合している原子核どうしを結ぶ軸の回りに円筒形の対称性を持つ分子オービタルを $\sigma$ オービタルという。これは、結合軸回りの角運動量がゼロであることを表わしている。

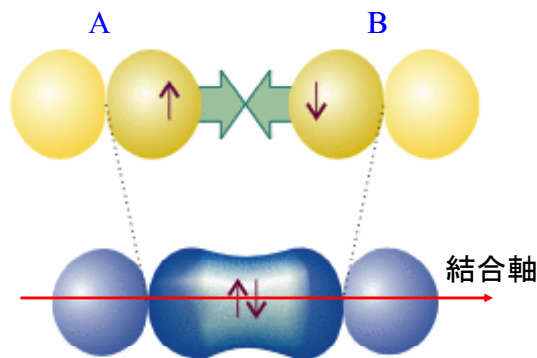


図11・3 同一線上にある2つの $p$ オービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 $\sigma$ 結合が形成される。

一方、エチレンやベンゼンのような $\pi$ 共役系分子の $\pi$ 分子オービタルは、結合軸回りの角運動量が1であることを意味しており、原子オービタルを軌道角運動量で区別して $s, p, d, \dots$ と呼ぶのに対応している(分子オービタルの場合はギリシャ文字 $\sigma, \pi, \dots$ で表わす)。

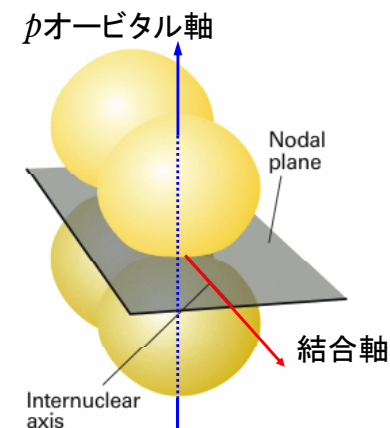


図11・4 結合軸に垂直な軸を持つ $p$ オービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって $\pi$ 結合ができる。

原子価結合法

11.1 等核二原子分子

2つの水素原子AおよびBに、それぞれ電子1と2があるとすると、1電子波動関数をA(1)およびB(2)と書くことができる。

したがって、水素分子A-Bの波動関数は  $\psi=A(1)B(2)$  と書ける。しかし、電子に個性はないので1と2を区別することはできない。そこで、電子を交換した波動関数  $\psi=A(2)B(1)$  と書くことができる。したがって、最も優れた表し方は、これらの1次結合

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$$

である。これらのうち、エネルギーの低いのは“+”符号の方である。

VB法による波動関数は

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

である。

VB法の特徴は、電子がスピン対を形成すること、それによって、核間領域に電子密度の蓄積が起こることである。

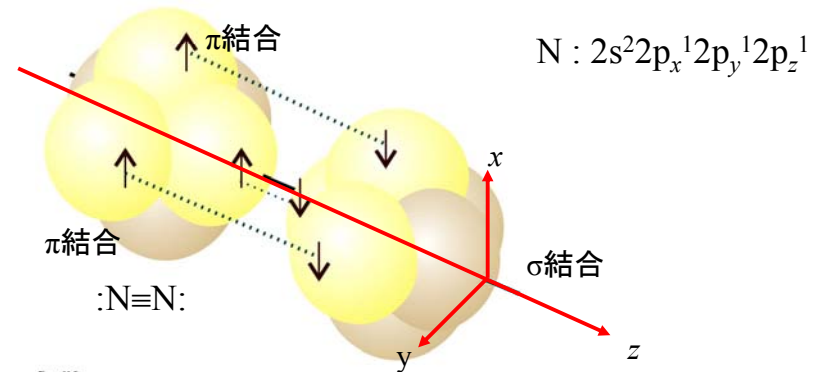


Figure 11-5  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11.5 窒素分子における結合の構造。σ結合1個とπ結合2個がある。総合的な電子密度は、結合軸の回りに円筒対称を持っている。同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、σ結合が形成される。

11.2 多原子分子

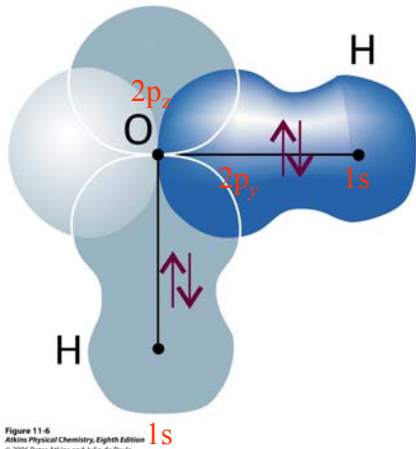
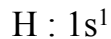
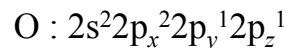


Figure 11-6  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

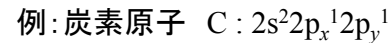
図11.6 原子価結合法によるH<sub>2</sub>O分子の結合の様子を表したものの。おのおののσ結合は、H1sオービタルとO2pオービタルの1個が重なることによってできる。



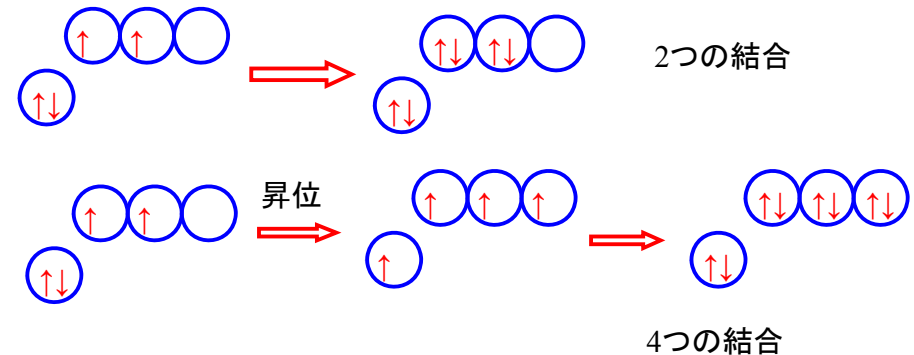
VB法によると、水分子は直角に折れ曲がっていることになる。

しかし、実際の結合角は105°である。

(a) 昇位



VB法では、炭素原子は2つの結合を作るはずであるが、実際は4つの結合を作る。これは、2s電子の1つが2p<sub>z</sub>へ昇位したと考えれば、2s<sup>1</sup>2p<sub>x</sub><sup>1</sup>2p<sub>y</sub><sup>1</sup>2p<sub>z</sub><sup>1</sup>となって、4つの結合を説明できる。



## (b)混成

(a)の説明では、3つのC2p-H1s結合と1つのC2s-H1s結合ができることになる。しかし、実際には4つのC-H結合は等価である。そこで、1つのC2sオービタルと3つのC2pオービタルから4つの等価なsp<sup>3</sup>混成オービタルが作られると考える。そして、これらのオービタルは正四面体の頂点方向を向いている。

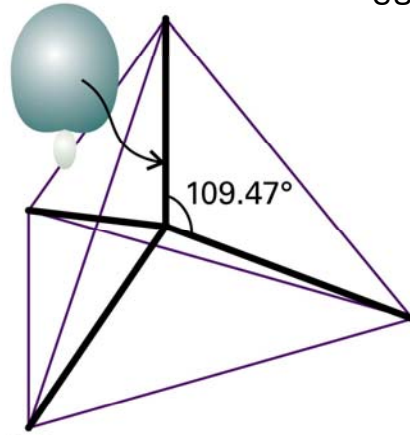


Figure 11-7  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11.7 同じ原子上のsオービタルとpオービタルが重なり合うことによってできるsp<sup>3</sup>オービタル。

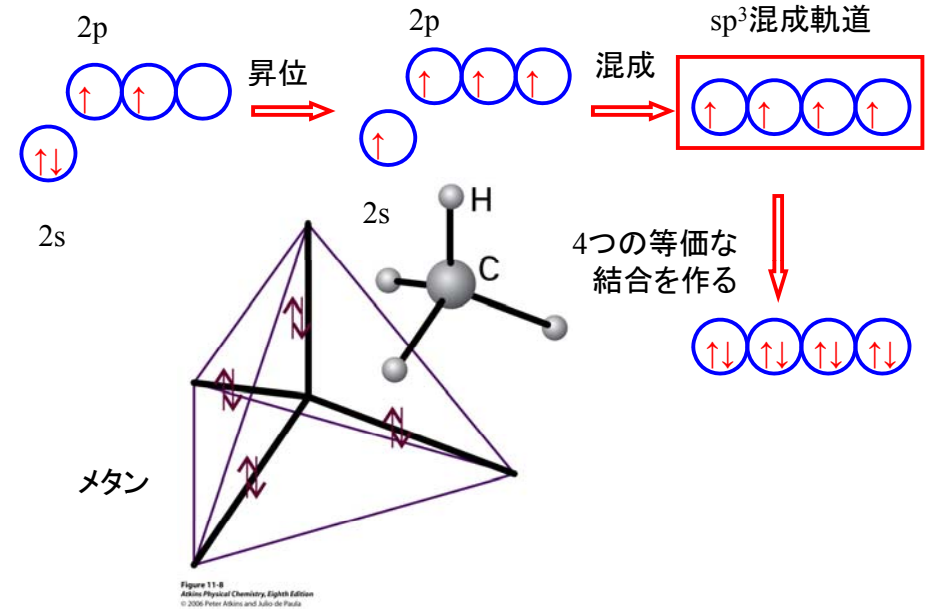
sp<sup>3</sup>混成

Figure 11-8  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

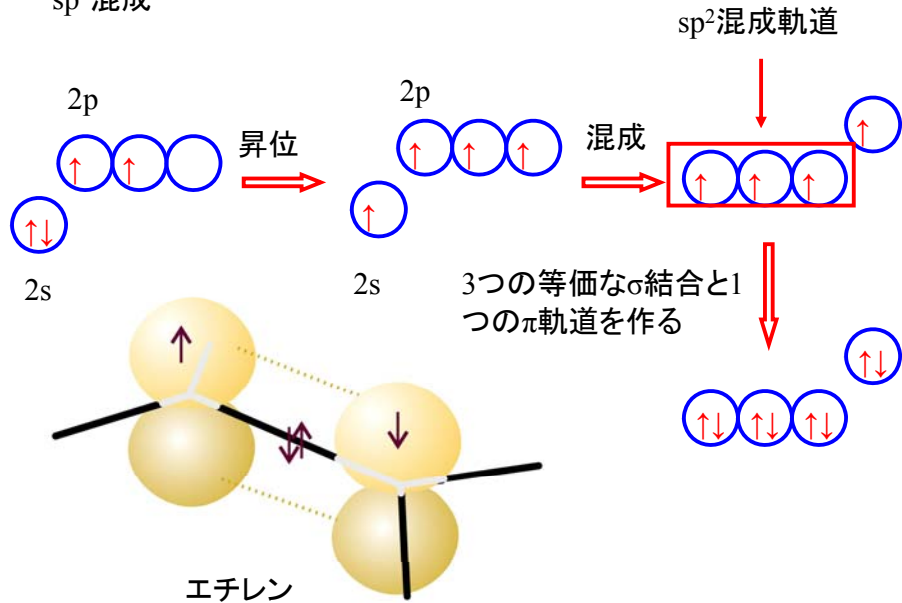
sp<sup>2</sup>混成

Figure 11-11  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

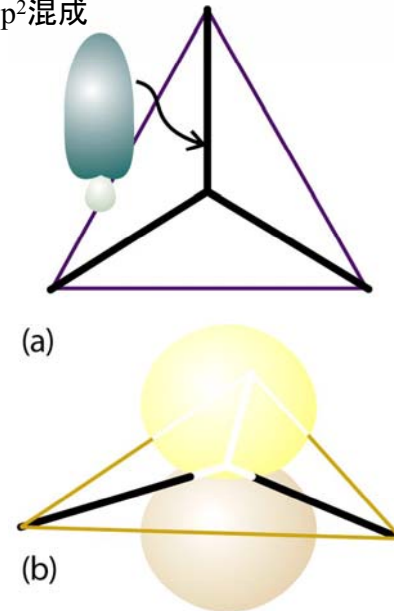
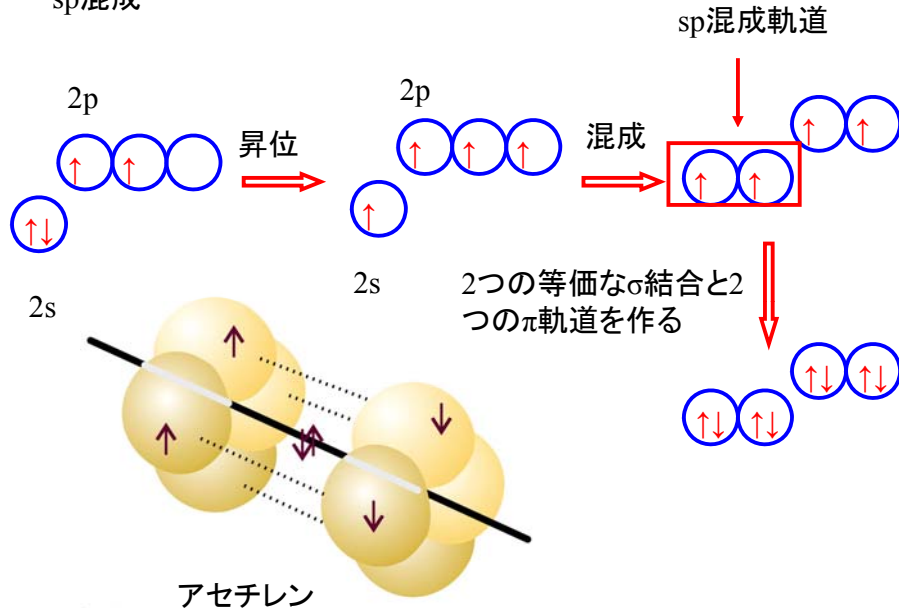
sp<sup>2</sup>混成

Figure 11-10  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11.10 (a)sオービタル1個とpオービタル2個が混成して、正三角形の頂点に向かう3個の等価なオービタルを形成できる。(b)混成せずに残されたpオービタルはこの面に垂直である。





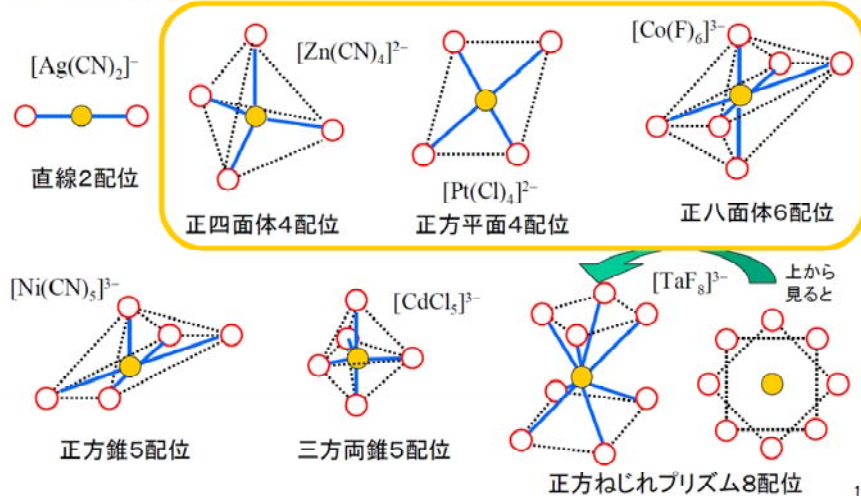
Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	$sp, pd, sd$
	Angular	$sd$
3	Trigonal planar	$sp^2, p^2d$
	Unsymmetrical planar	$spd$
4	Trigonal pyramidal	$pd^2$
	Tetrahedral	$sp^3, sd^3$
5	Irregular tetrahedral	$sp^2d^2, p^3d, dp^3$
	Square planar	$p^2d^2, sp^2d$
6	Trigonal bipyramidal	$sp^3d, spd^2$
	Tetragonal pyramidal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
6	Pentagonal planar	$p^2d^3$
	Octahedral	$sp^3d^2$
	Trigonal prismatic	$sp^4, pd^5$
6	Trigonal antiprismatic	$p^3d^2$

\* Source: H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

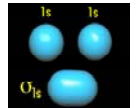
Table 11-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

錯体の形 配位子の種類と配座の数によるが、以下のような形が存在する。

● : 中心原子、○ : 配位子、— : 配位結合



## (2) 分子軌道法(Molecular Orbital Theory)



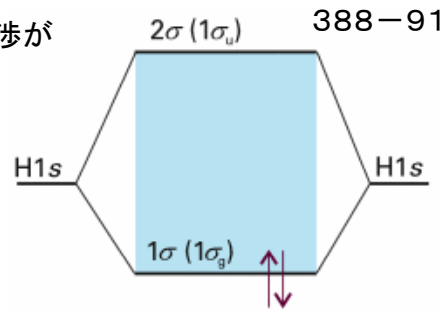
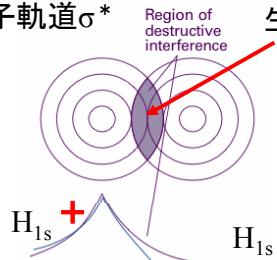
MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして取り扱う。

分子軌道法は1電子ハミルトニアン固有関数である分子オービタル関数を求め、この積によって全電子波動関数を組み立てる。これに対して、原子価結合(VB)法では電子対に注目して基底関数を組み立て、全電子波動関数をその線形結合(和および差)で表わす。

VB法(共鳴理論)における基底関数が、有機化学になじみ深い化学構造式に類似しているところから、Paulingにより共鳴構造式と呼ばれ、有機化学に共鳴理論が多く取り入れられるようになった。しかし、VB法の具体的な計算はMO法よりもかなり複雑である。むしろ、有機電子理論の立場からは、MO法が多く利用されている。

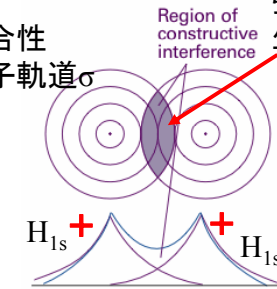
反結合性  
分子軌道 $\sigma^*$

弱めあう干渉が  
生じる領域



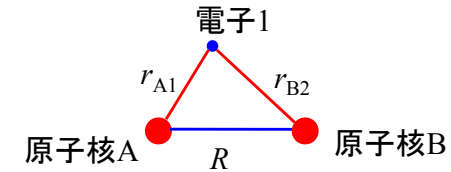
結合性  
分子軌道 $\sigma$

強めあう干渉が  
生じる領域



H1sオービタルの重なりから作られた分子オービタル2つの孤立した水素原子よりも、水素分子を形成する方が安定である。分子オービタルは分子全体に広がっており、電子はどちらかの原子に局在していない。

11.3 水素分子イオン  $H_2^+$



1電子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

ボルン・オッペンハイマー近似を用いると、適当な座標系に変換することによって、シュレディンガー方程式を厳密に解くことができるが、複雑な関数となる。しかも、他の多電子系に拡張できない。

(a)原子オービタルの1次結合LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

1個の電子が原子Aのオービタルにも、原子Bのオービタルにも見出すことができるとすると、全波動関数はそれらの重ね合わせとなる。

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B) \quad (8)$$

ここで、 $N$ は規格化定数である。

これを、AOの1次結合、すなわち、

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)-MO

という。

MOをAOの1次結合(LCAO)で近似する(LCAO-MO)



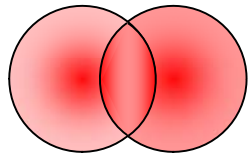
近似法(例えば、変分法)を用いて電子のエネルギーを計算する



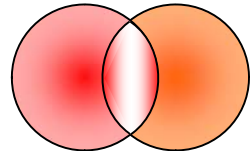
厳密解と比較することによって、用いた近似方法を評価することができる



他の多電子系に、この近似方法を適用できる



$$\Psi_+(1) = A(1) + B(1)$$



$$\Psi_-(1) = A(1) - B(1)$$

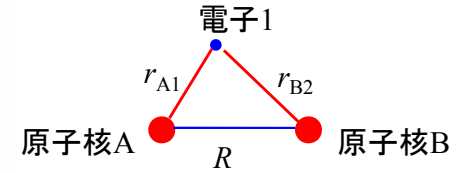
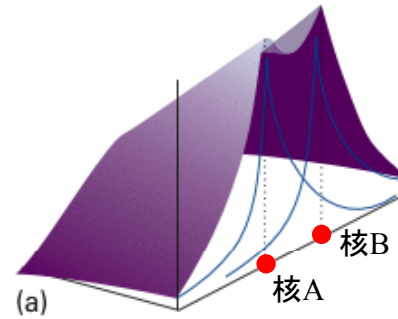
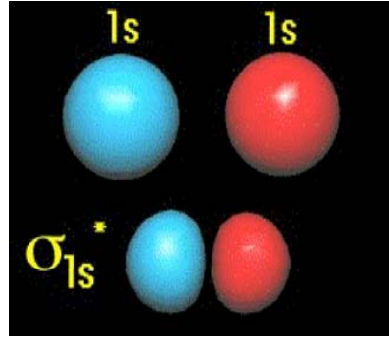
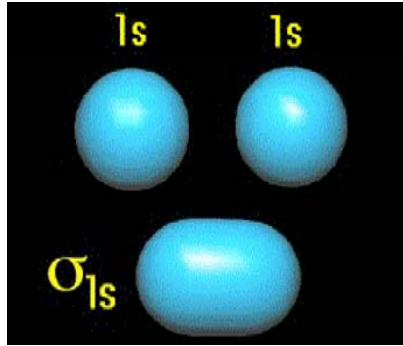


図11・13 (a)水素分子イオンの2個の原子核を含む平面内における結合分子オービタル $\psi_+$

$$\psi_+ = N(A + B)$$

の振幅と, (b)その振幅を等高線で表したもの.

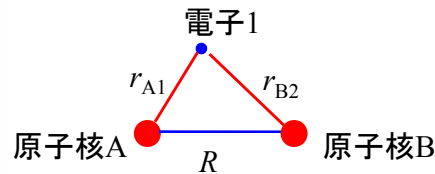
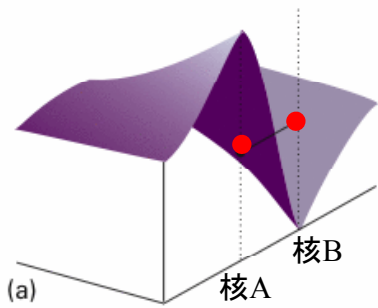
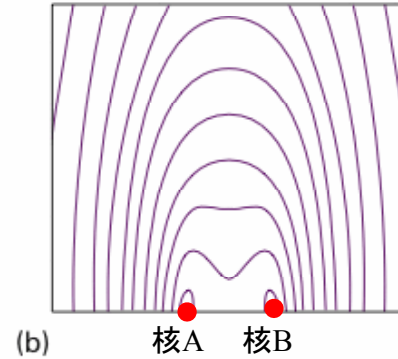
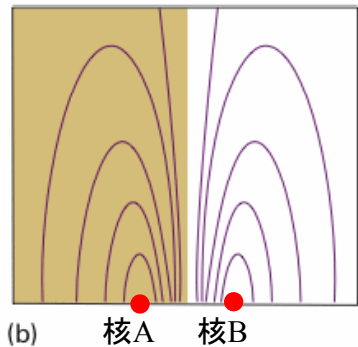


図11・19 (a)水素分子イオンの2個の原子核を含む平面内における反結合分子オービタル $\psi_-$

$$\psi_- = N(A - B)$$

の振幅と, (b)その振幅を等高線で表したもの.



(b)結合性オービタル

ボルの解釈によると, 電子の確率密度は波動関数 $\psi$ の絶対値の2乗,  $|\psi|^2$ に比例する. (8)式に当てはめると,  $\psi_+$ の確率密度は

$$\psi_+^2 = N^2 ( \underbrace{A^2}_{①} + \underbrace{B^2}_{②} + \underbrace{2AB}_{③} )$$

- ① $A^2$ ; 核AのAOに電子が属しているときの確率密度
- ② $B^2$ ; 核BのAOに電子が属しているときの確率密度
- ③ $2AB$ ; 確率密度への追加の寄与

重なり密度③は原子核間の領域に電子を見出す確率が高くなることを表している.



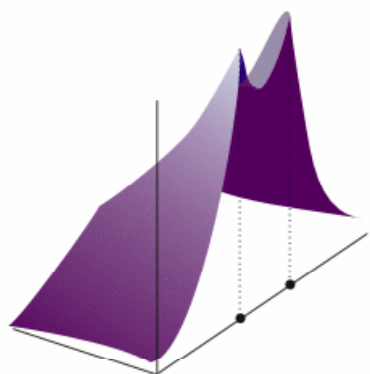


図11・15 水素分子イオンの結合分子オービタル $\psi_+$ を2乗して計算した電子密度.

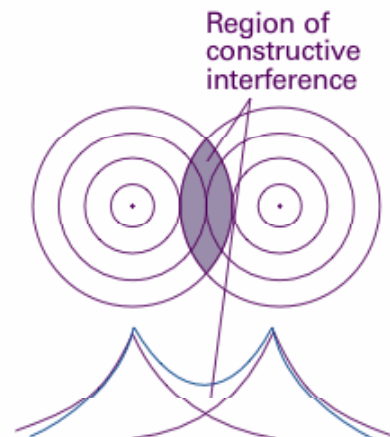


図11・17 2個のH1sオービタルが重なり合っ $\sigma$ オービタル $\psi_+$ を形成するとき強め合う干渉が起こる.

(c)反結合性オービタル

$\psi_- = N(A - B)$  の確率密度は

$$\psi_-^2 = N^2(\underbrace{A^2}_{①} + \underbrace{B^2}_{②} - \underbrace{2AB}_{③'})$$

① ② ③'

①  $A^2$ ; 核AのAOに電子が属しているときの確率密度

②  $B^2$ ; 核BのAOに電子が属しているときの確率密度

③'  $2AB$ ; 確率密度への減少の寄与

③'項は $\psi_+$ のときとは逆に、原子核間の領域に電子を見出す確率を減少させることを表している。反結合オービタルはアスタリスク\*を付して、 $\sigma^*$ や $\pi^*$ などと表記することが多い。

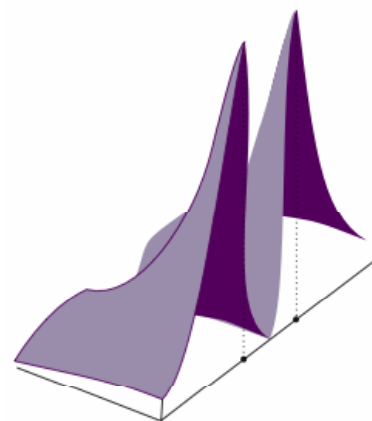


図11・20 水素分子イオンの反結合分子オービタル $\psi_-$ を2乗して計算した電子密度.

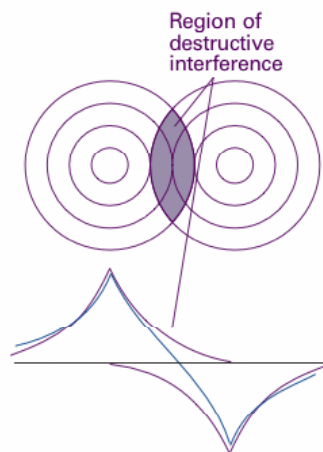


図11・18 2個のH1sオービタルが重なり合っ $\sigma^*$ オービタル $\psi_-$ を形成するとき弱め合う干渉が起こる.

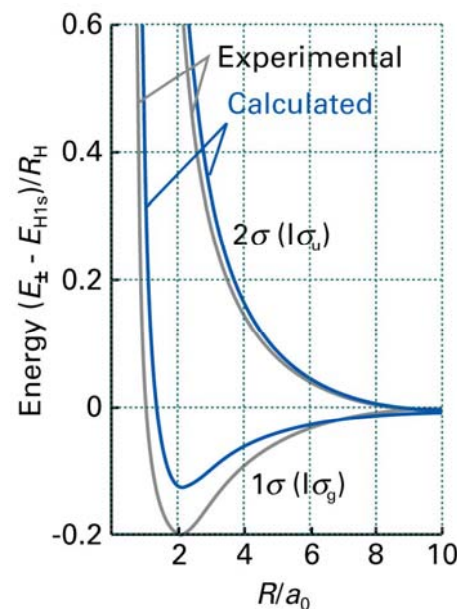


図11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

結合オービタル $\psi_+$ は  
1番目の $\sigma$ 結合なので、 $1\sigma$ ,

反結合オービタル $\psi_-$ は  
2番目の $\sigma$ 結合なので $2\sigma^*$   
と表してある。

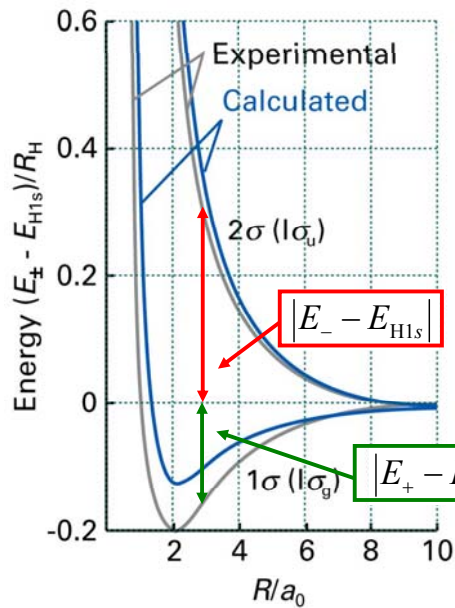


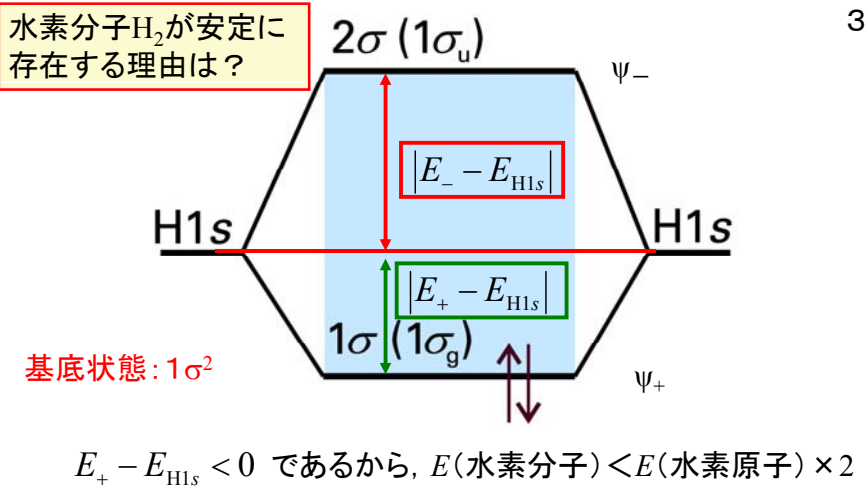
図11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

反結合オービタル $\psi_-$ は結合オービタル $\psi_+$ が結合性であるより、ずっと反結合性である。

$$|E_- - E_{H1s}| > |E_+ - E_{H1s}|$$

Figure 11-16  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素分子 $H_2$ が安定に存在する理由は？



$E_+ - E_{H1s} < 0$  であるから、 $E(\text{水素分子}) < E(\text{水素原子}) \times 2$

図11・23 H1sオービタルの重なりから作られた水素分子の分子オービタルのエネルギー準位図. 水素分子のエネルギーは2つの孤立した水素原子のエネルギーの和より低いので安定な水素分子を形成する。

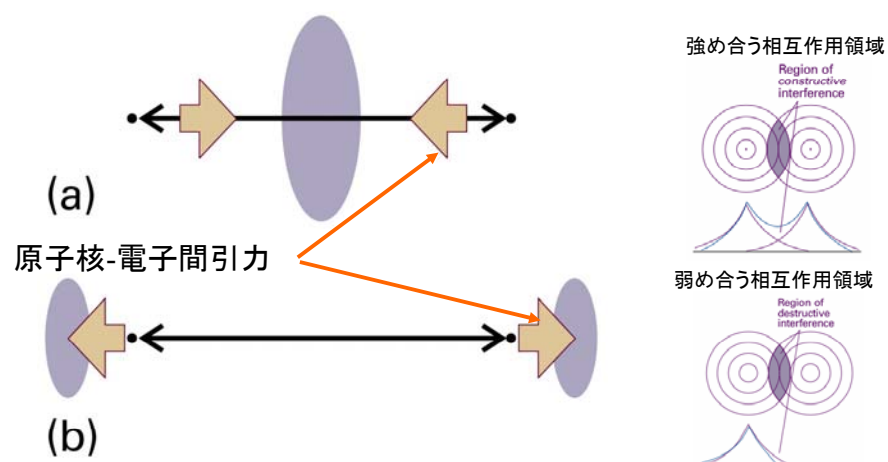


図11・21 (a)結合効果と(b)反結合効果. (a)結合オービタルでは原子核は原子核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが、(b)反結合オービタルでは核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる。

Figure 11-21  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

オービタルの対称性(パリティ)

等核二原子分子については、分子オービタルをその反転対称性と結びつけて記述すると役に立つ。これは、波動関数をその分子の中心(正式には反転中心)で反転させたときの振る舞いのことである。たとえば、結合性 $\sigma$ オービタル上のある点を考え、これを分子の中心を通過して反対側の同じ距離のところに射影したとすると、波動関数の値は同じである。この、いわゆる偶対称は $\sigma_g$ のように、下付のg(ドイツ語の偶gerade)で表す。一方、これと同じ手順を反結合性 $2\sigma$ オービタルに適用すると、同じ大きさで反対符号の波動関数が生じる。この奇対称性は $\sigma_u$ (ドイツ語の奇ungerade)で表す。

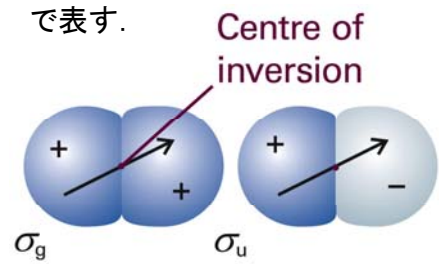


図11・22 波動関数が分子の対称中心における反転に対して不変であれば、パリティは偶(g)であり、符号が変われば奇(u)である。

Figure 11-22  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

ヘリウム分子 $\text{He}_2$ が存在しない理由は？

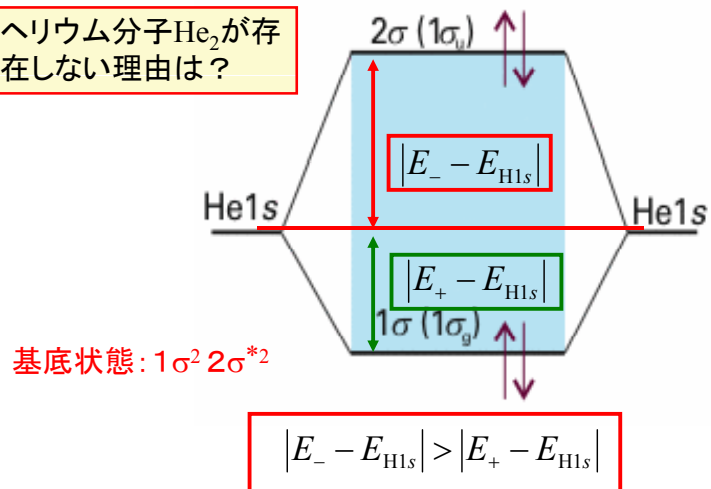


図11・24 Heの1sオービタルの重なりから作られたヘリウム分子の分子オービタルのエネルギー準位図。ヘリウム分子のエネルギーは2つの孤立したヘリウム原子のエネルギーの和より高く不安定なのでヘリウム分子を形成しない。

### 11・4 二原子分子の構造

#### (d)等核二原子分子の結合

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を、それぞれ $n$ と $n^*$ とすると、

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

を結合次数という。結合次数が大きいほど、結合強度が大きく、結合は短い。

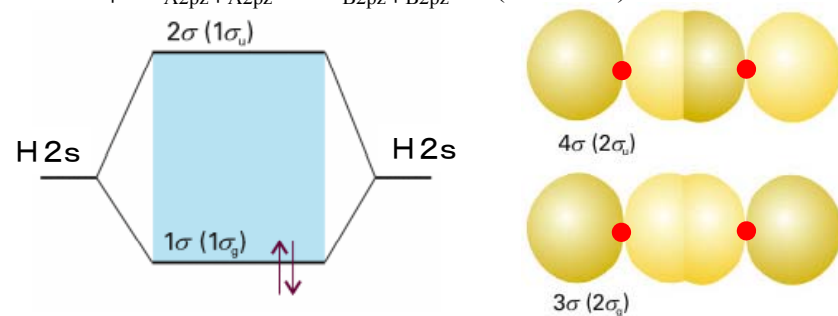
結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

### ○周期表第2周期の二原子分子

初歩的な取り扱いでは、内側の電子は無視し、原子価殻のオービタルを使って分子オービタルを作る。第2周期では、原子価殻は $2s$ と $2p$ である。

エネルギーの異なる $2s$ と $2p_z$ を別々に取り扱うことができる。

$$\begin{cases} \psi = c_{A2s}\psi_{A2s} \pm c_{B2s}\psi_{B2s} & (1\sigma \text{と} 2\sigma^*) \\ \psi' = c_{A2p_z}\psi_{A2p_z} \pm c_{B2p_z}\psi_{B2p_z} & (3\sigma \text{と} 4\sigma^*) \end{cases}$$



### (b) πオービタル

次に、結合軸に垂直な $2p_x$ と $2p_y$ オービタルを考える。これらは、側面どうしで重なり合ってπオービタルを作る。

πオービタルは、最大の重なりが結合軸を離れたところで行われるので、σオービタルよりも結合性が弱くなる。したがって、σオービタルの方が、エネルギーが低く、分子オービタルのエネルギー準位図は図11・31のようになると考えられる。

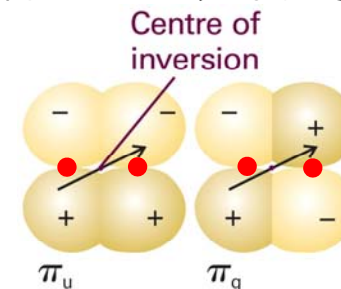


Figure 11-23  
© 2006 Pearson Education, Inc. and Addison-Wesley

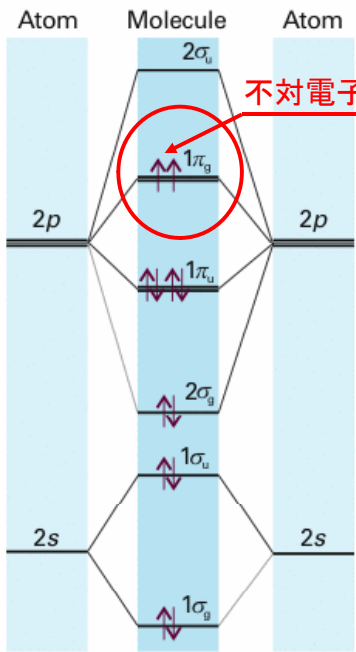


図11・31 等核二原子分子O<sub>2</sub>の分子軌道エネルギー準位図

この準位図は、O<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>に対して当てはまる。O<sub>2</sub>では不対電子になる。

2sと2p<sub>z</sub>を別々に取り扱うことができるとは限らず、エネルギーがこの図のような順序であるという保証はない。

実験と詳細な計算によって、図11・32のように、この順番が第2周期の途中で入れ替ることが示される。

第2周期のN<sub>2</sub>までの二原子分子では、図11・33のエネルギー準位図が当てはまる。

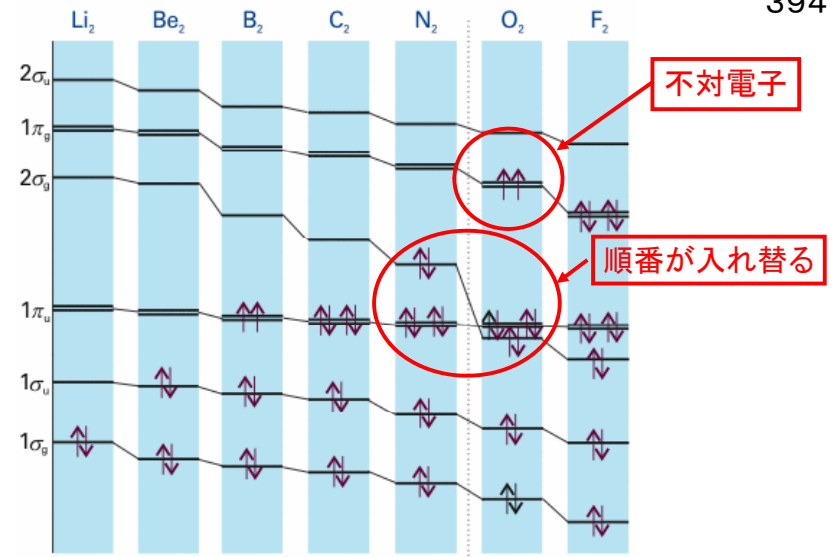


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子の軌道エネルギーの変化

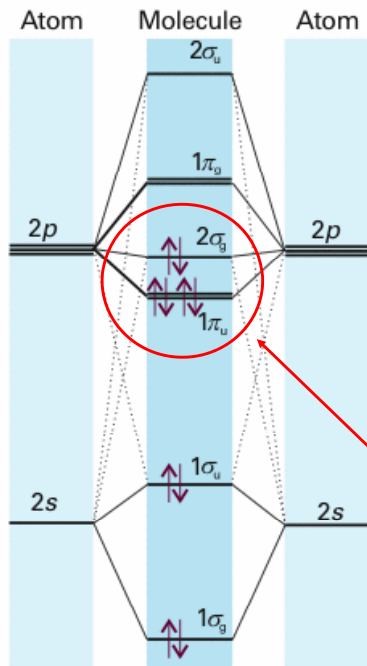


図11・33 第2周期のN<sub>2</sub>までの等核二原子分子の分子軌道エネルギー準位図 電子配置はN<sub>2</sub>の場合を示してある。

基底状態の電子配置は

$$N_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$$

である。

n=8, n\*=2であるから、

$$\text{結合次数 } b = (8-2)/2 = 3$$

であり、三重結合となる。

図11・31 等核二原子分子O<sub>2</sub>の分子軌道エネルギー準位図

基底状態の電子配置は

$$O_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$$

である。 n=8, n\*=4であるから、

$$\text{結合次数 } b = (8-4)/2 = 2$$

であり、二重結合となる。

電子は異なる軌道にあるので、スピンは平行であり、不対電子を2つ持ち、O<sub>2</sub>分子は常磁性である。そのため、正味のスピン角運動量はS=1であり、2S+1=3、すなわち、三重項状態にある。

分子	電子配置	結合次数 $b$	結合解離エンタルピー $\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}(\dagger)$
$\text{N}_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$	3	945
$\text{O}_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	2	497
$\text{F}_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4}$	1	155
$\text{Ne}_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4} 2\sigma_u^{*2}$	0	-

仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり、実際には分子を作らず、単原子分子として存在することと一致する。

†: 表11.3a (p A53)

例題 11・2 分子とイオンの相対的な結合強度を調べる

$\text{N}_2^+$ と $\text{N}_2$ では、どちらが解離エネルギーが大きいか。

[解答] 電子配置と結合次数 $b$ は以下のとおりである。

$$\text{N}_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \quad b=(8-2)/2=3$$

$$\text{N}_2^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^1 \quad b=(7-2)/2=2.5$$

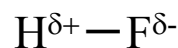
カチオンでは結合オービタルの電子が1つ取り去られる。したがって、カチオンの方が結合次数が小さいので、解離エネルギーも小さいと予想される。

実際の解離エネルギーは、 $\text{N}_2$ で945kJmol<sup>-1</sup>、 $\text{N}_2^+$ では842kJmol<sup>-1</sup>であり、 $\text{N}_2$ の方が解離エネルギーが大きい。

### 11・5 異核二原子分子

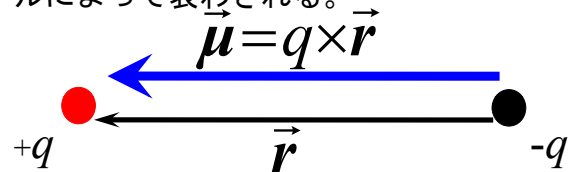
異核二原子分子では、共有結合における電子分布は、対等に分配されない。そのため、極性結合ができる。

例: HF



←  
電気双極子モーメント

等しい大きさの正および負の電荷 $\pm q$ が距離 $r$ だけ離れているものを電気双極子という。双極子モーメント $\mu$ は、 $qr$ の大きさと、負の電荷から正の電荷へ向かう方向を持ったベクトルによって表わされる。



### (a) 極性結合

二原子分子ABの分子オービタル $\psi$ は

$$\psi = c_A A + c_B B$$

結合の種類	結合における	
	Aの割合	Bの割合
純粋な共有結合 $A_2$	0.5	0.5
(等核二原子分子A=B)		
純粋なイオン結合 $A^+B^-$	0	1
極性結合 $A^{\delta+}B^{\delta-}$	$ c_A ^2$	$ c_B ^2$



極性結合では、

イオン化エネルギーが小さい方が、反結合オービタルに、

イオン化エネルギーが大きい方が、結合オービタルに、

寄与が大きい。

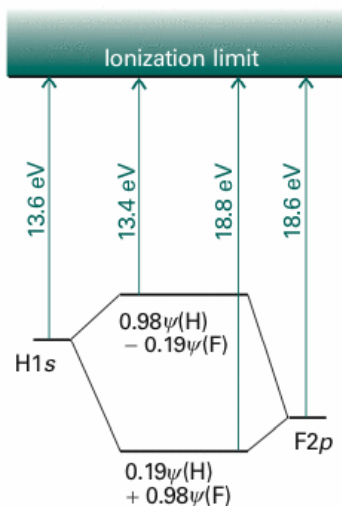
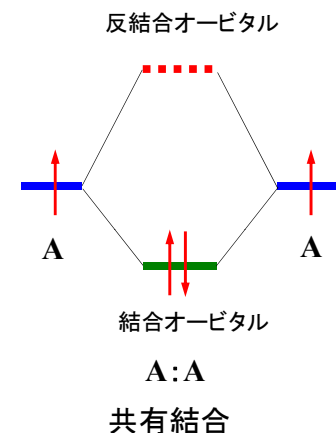


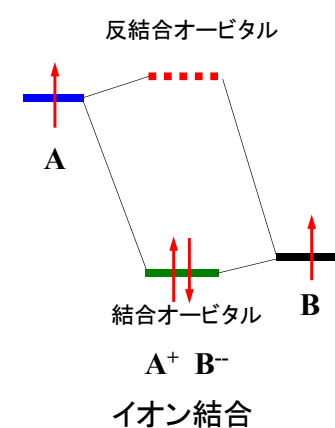
図11・36 H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位。

等核二原子分子

異核二原子分子



同じ元素同士の結合の場合が最も結合効果が大きく共有結合となる



異なる元素同士の結合の場合は、軌道エネルギーが大きく違うので電荷移動が生じ、イオン結合となる

(b) 電気陰性度

(1) ポーリングの電気陰性度  $\chi_p$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \left\{ D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) \right\}^{1/2}$$

ここで、 $D$ は結合解離エネルギーである。

(2) マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{1}{2} (I + E_{ca})$$

ここで、

$I$ は元素のイオン化エネルギー、

$E_{ca}$ は元素の電子親和力、

である。ポーリングの電気陰性度とマリケンの電気陰性度との関係

$$\chi_p \cong 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$$

元素名	$\chi_p$
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

表11・4 ポーリングの電気陰性度

元素	H	C	N	O	F	Cl	Cs
$\chi_p$	2.2	2.6	3.0	3.4	4.0	3.2	0.79

ハロゲン化合物の双極子モーメント

	HF	HCl	HBr	HI
$\mu/D$	1.826	1.109	0.828	0.448

$$1D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

HFとHClを比べると：

HFは電気陰性度の差が大きく、分極が大きい。イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい。

HClは電気陰性度の差が小さく、分極が小さい。共有結合性であるために双極子モーメントが小さい。

Table 14.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

H	大						He
2.20							
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.92	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02			

Data: Pauling values: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17, 215 (1961); L.C. Allen and J.E. Huheey, *ibid.*, 42, 1523 (1980). Mulliken values: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.

EX

大

ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

EX

電気陰性度がそれぞれ $\chi_A, \chi_B$ である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる.

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1パーセント	1.8	55パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

ライナス・ポーリング  
化学結合論入門  
小泉正夫訳  
共立出版(1968)

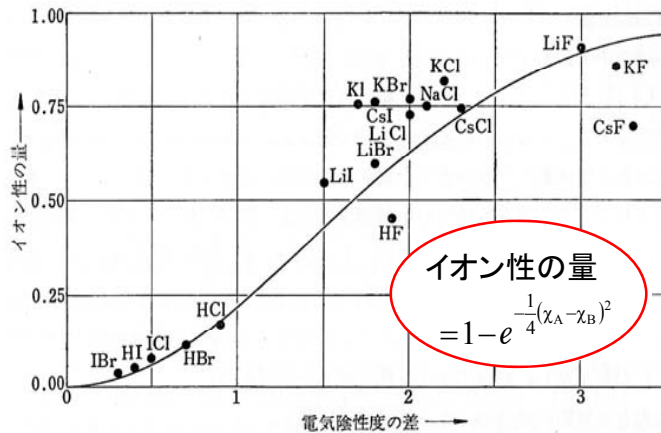


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個の結合に対して書いてある。

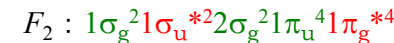
EX

6月16日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題11・4

$F_2$ と $F_2^+$ のどちらの方が解離エネルギーが大きいと予想されるか。

[ヒント] $F_2$ の基底状態の電子配置は次の通りで、結合次数 $b=1$ である。



(2) 本日の授業内容についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。

2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ。フッ素と金属, あるいはH, B, Pなど $\chi$ が2近くの元素との結合の性質は大部分イオン性である。