

# 無機化学

2010年4月～2010年8月

第11回 6月23日

分子軌道法(異核二原子分子)

種々の化学結合: イオン結合・共有結合・水素結合など

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

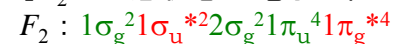
1

6月16日

(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。



(緑色は結合性オービタル, 赤色は反結合性オービタル)

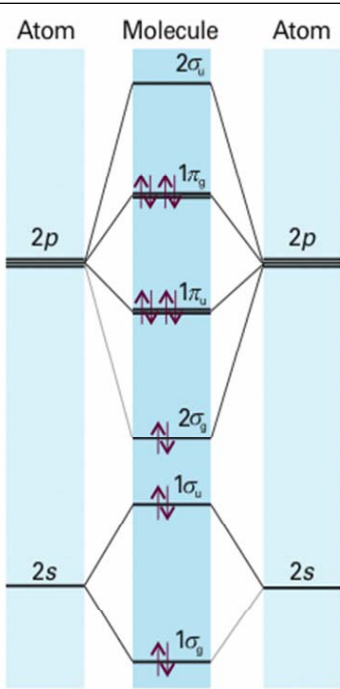
結合次数は次のようになる。

$$F_2 : (8-6)/2=1$$

$$F_2^+ : (8-5)/2=1.5$$

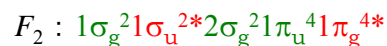
$F_2^+$ の方が結合次数が大きいので高い解離エネルギーを持つと予想される。

2



等核二原子分子 $F_2$ の分子オービタルエネルギー準位図

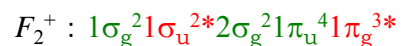
基底状態の電子配置は反結合性オービタルに\*を付けると



$n=8$ ,  $n^*=6$ であるから,

$$\text{結合次数 } b=(8-6)/2=1$$

であり, 一重結合となる. 一方,  $F_2^+$ では

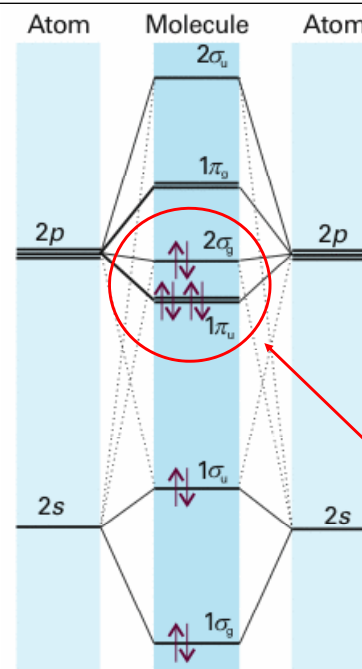


$n=8$ ,  $n^*=5$ であるから,

$$\text{結合次数 } b=(8-5)/2=1.5$$

であり, 1.5重結合となる。

3



394

図11・33 第2周期の $N_2$ までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図 電子配置は $N_2$ の場合を示してある。

基底状態の電子配置は



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。

## 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 波動関数のポルンの解釈・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

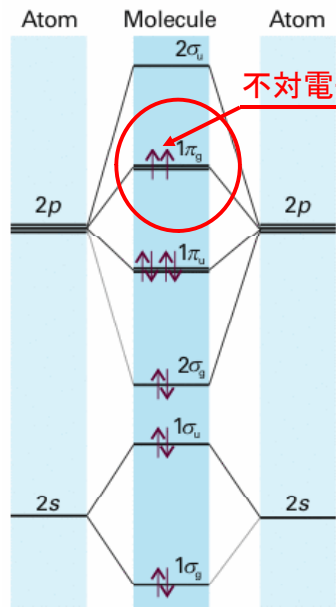
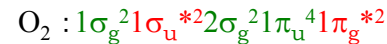


図11・31 等核二原子分子O<sub>2</sub>の分子軌道エネルギー準位図

基底状態の電子配置は



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。

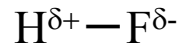
電子は異なるオービタルにあるので、スピンは平行であり、不対電子を2つ持ち、O<sub>2</sub>分子は常磁性である。そのため、正味のスピン角運動量は  $S=1$  であり、 $2S+1=3$ 、すなわち、三重項状態にある。

### 11・5 異核二原子分子

397

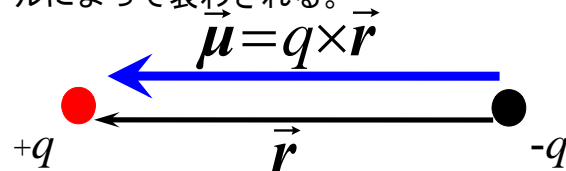
異核二原子分子では、共有結合における電子分布は、対等に分配されない。そのため、極性結合ができる。

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

398

二原子分子ABの分子軌道  $\psi$  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 <sub>2</sub>	0.5	0.5
(等核二原子分子 A=B)		
純粋なイオン結合 A <sup>+</sup> B <sup>-</sup>	0	1
極性結合 A <sup>δ+</sup> B <sup>δ-</sup>	$ 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。

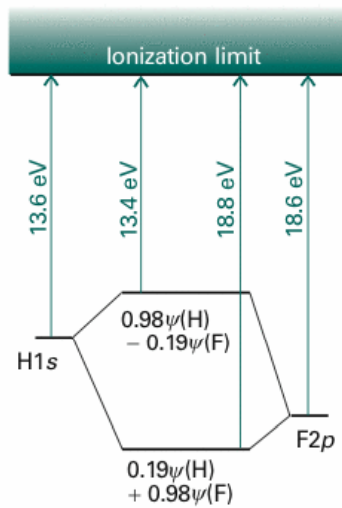
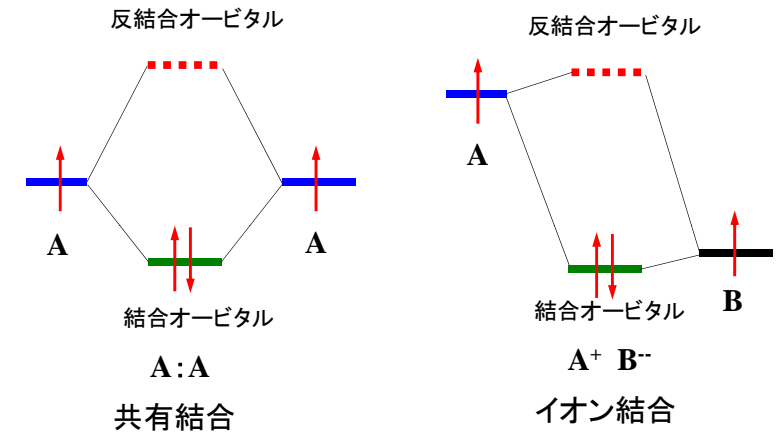


図11・36 H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位。

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 11.4 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
0.93	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.

その他の化学結合

- (1)イオン結合
- (2)配位結合
- (3)金属結合
- (4)水素結合

(1)イオン結合

原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいものがある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。

○イオン結合の例: NaCl

Naのイオン化エネルギーは496kJmol<sup>-1</sup>と小さい。一方、Clの電子親和力は348kJmol<sup>-1</sup>と大きい。したがって、NaはNa<sup>+</sup>に、ClはCl<sup>-</sup>になりやすい傾向をもち、両者がクーロン引力で結合を作ってNaClとなる。

周期表の左側の元素はプラスイオンになる傾向がある。例えば、Na<sup>+</sup>。

中央にある炭素はイオンにならない。

周期表の右側の元素はマイナスイオンになる傾向がある。例えば、Cl<sup>-</sup>。

両端の元素同士はイオン性化合物  
Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

Table 11.4 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
0.93	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.

17

EX

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

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)

EX

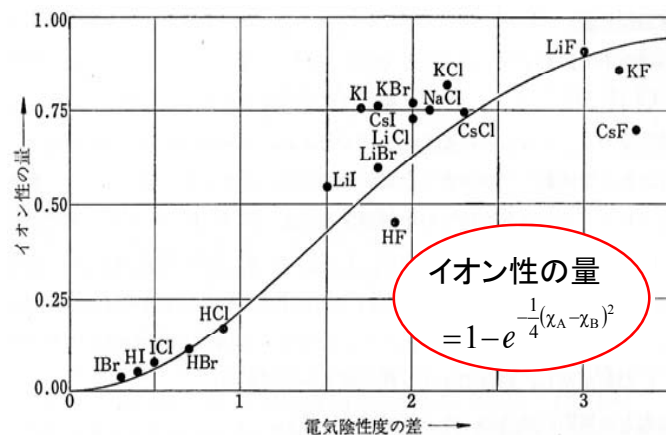
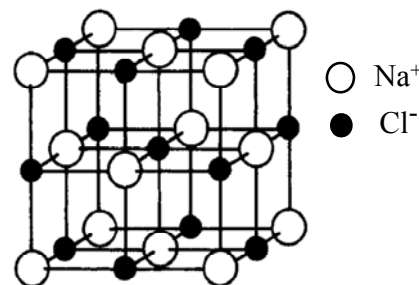


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個の結合に対して書いてある。

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。

クーロン力には方向性がないので,  $\text{Cl}^-$ は $\text{Na}^+$ のまわりあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

$\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ は, それぞれ6配位をとり, 面心立方格子を形成する。

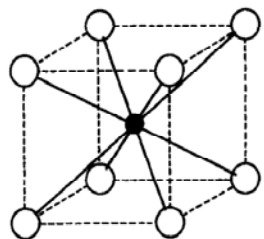


$\text{NaCl}$ という分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。 $\text{NaCl}$ は分子式ではなく, 組成式という。

$\text{NaCl}$ : 塩化ナトリウム型  
 $\text{Na}$ と $\text{Cl}$ はそれぞれ面心立方格子を形成する。

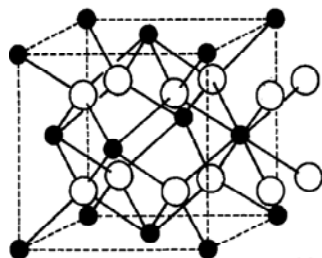
20

その他の主なイオン結晶とその結晶格子

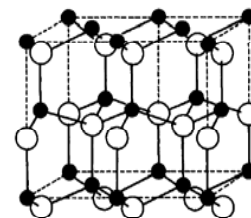


CsCl: 塩化セシウム型

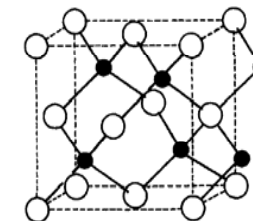
CsとClはそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。



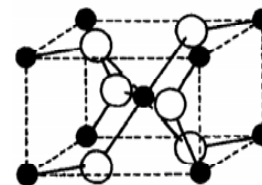
ホタル石(CaF<sub>2</sub>)型 8配位



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型  
4配位



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型  
4配位  
ZnとSをすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる。



ルチル(TiO<sub>2</sub>)型 4配位

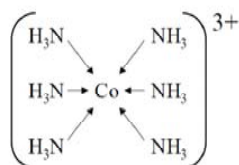
7月9日

(2) 配位結合

配位結合は共有結合の1種と考えることができる。通常の共有結合では、それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重なりによって形成されるのに対し、配位結合は、電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される。いずれにせよ、結合が生じると電子を2個(電子対)共有することになる。

例: 塩化アンモニウム NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ( H<sup>+</sup> ← :NH<sub>3</sub> )

金属錯イオン



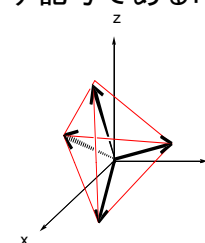
ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

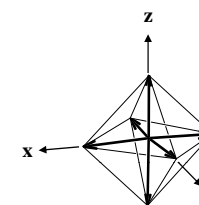
EX

遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態、すなわち金属錯体を考えよう。

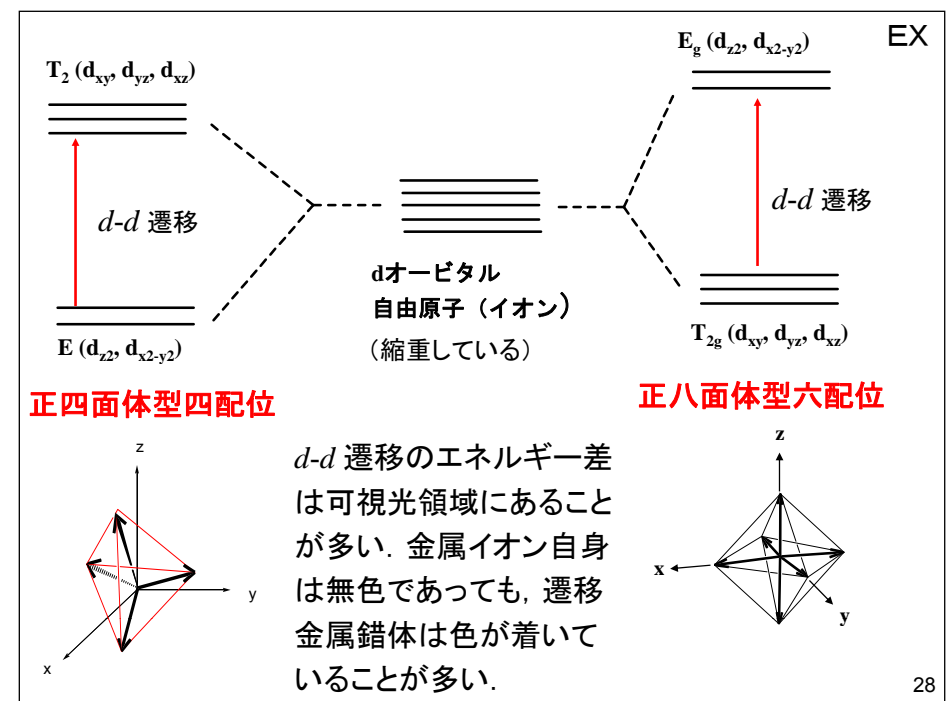
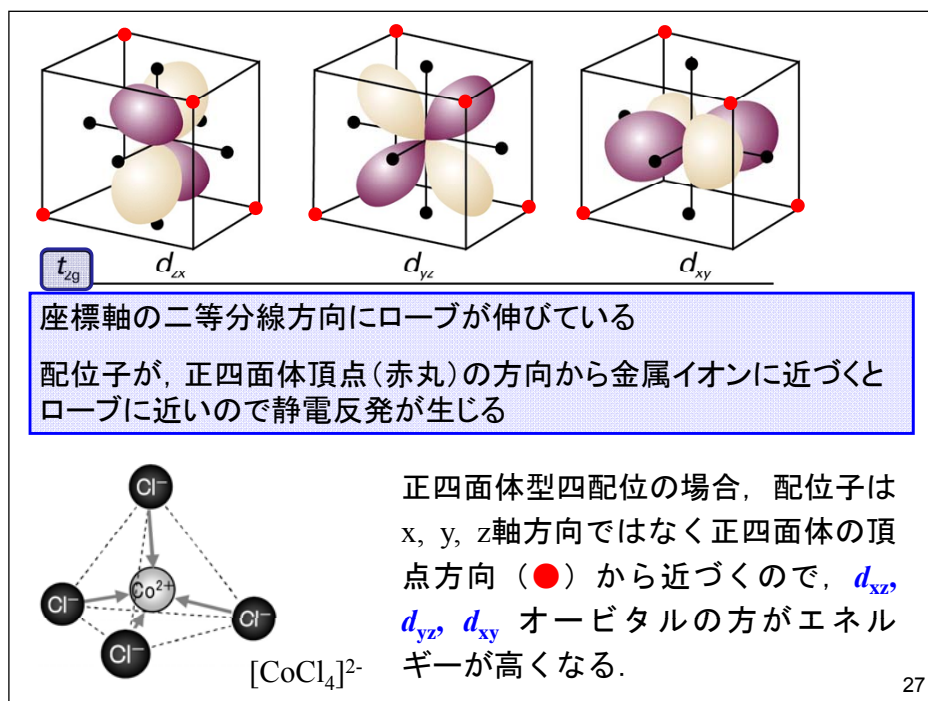
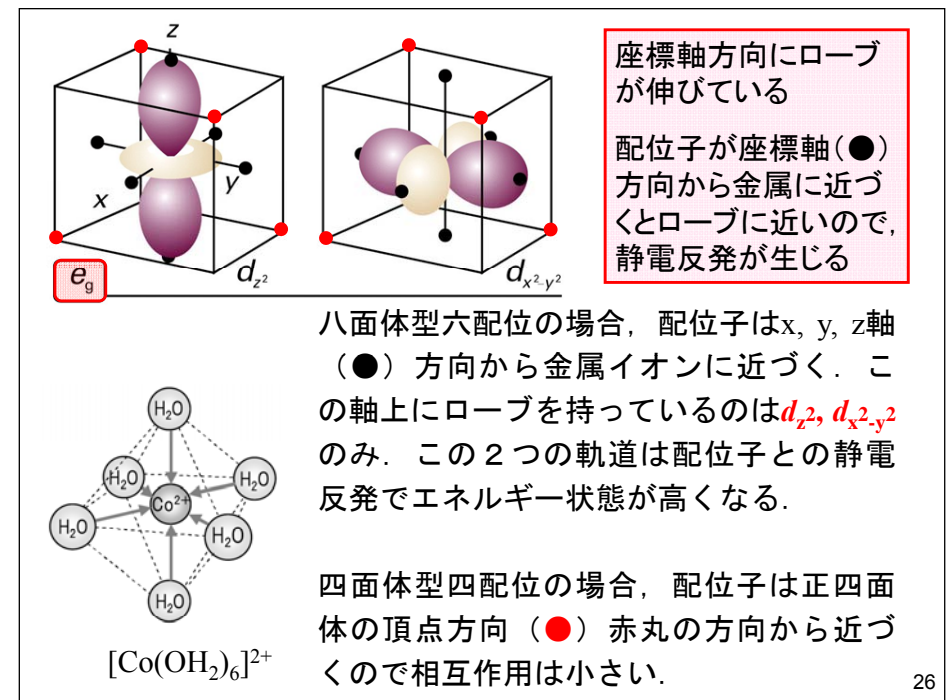
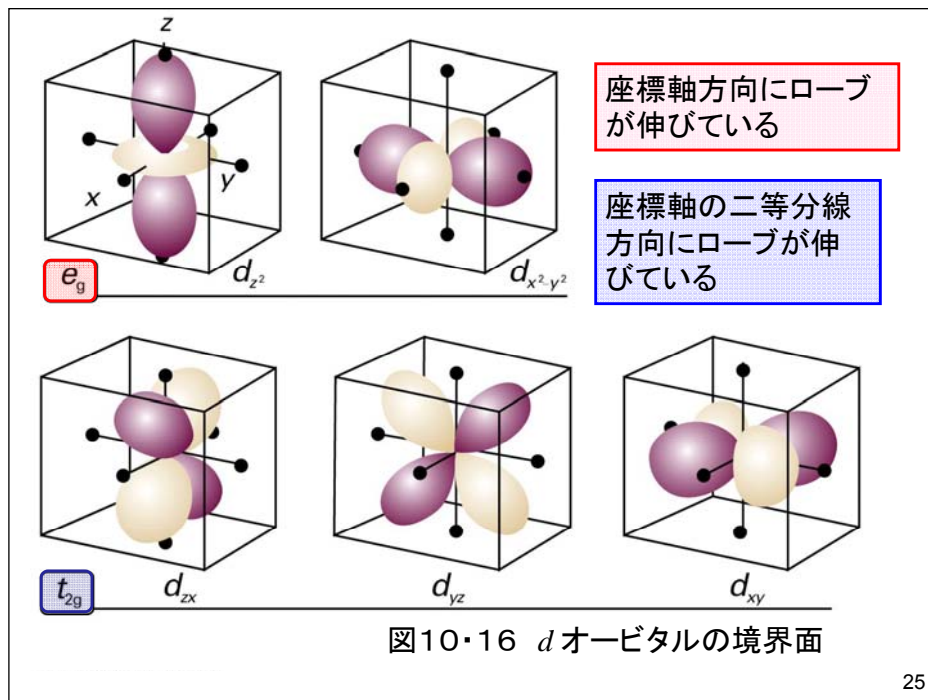
中心原子の電子状態は、周りの配位子の静電場の影響を受ける。そのためにdオービタルのエネルギー状態の縮重が解けてE<sub>g</sub> (d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>)およびT<sub>2g</sub> (d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>, d<sub>xy</sub>)の2つに分裂する。ここで、E<sub>g</sub> およびT<sub>2g</sub> はオービタルの対称性を表わす記号である。

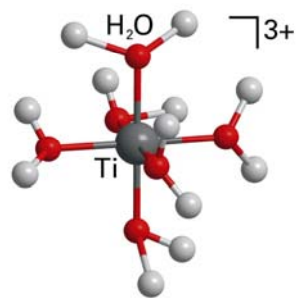


正四面体型  
四配位錯体



正八面体型  
六配位錯体

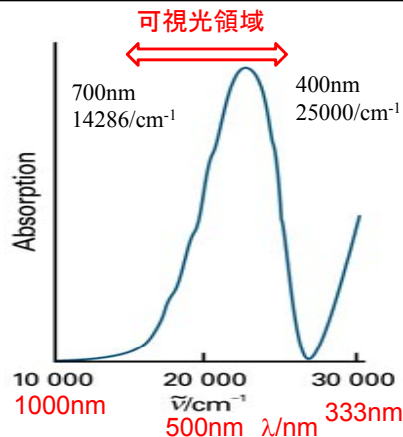




正八面体型六配位の  
遷移金属錯体の例



$\text{Ti}^{3+}$ の基底電子配置は $3d^1$ なので $T_{2g}$ に電子が1つ入っている。この電子が $d-d$ 遷移を起こす。



500nm付近の緑色の光を吸収するので赤色に見える

図14・13  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の水溶液の電子吸収スペクトル

29

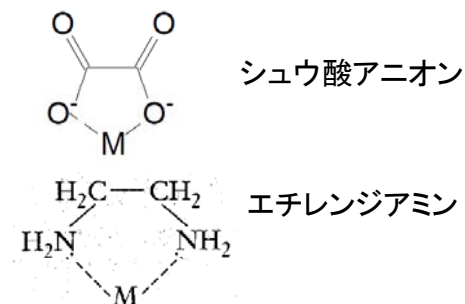
### 配位数と配位子

イオン結晶の結晶格子において、1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。例えば、NaCl型結晶の場合配位数は6である。配位化合物の場合も、中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という。塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子、シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という。

#### 単座配位子の例

:  $\text{Cl}^-$  塩化物イオン  
:  $\text{CN}^-$  シアノアニオン  
:  $\text{NH}_3$  アンモニア  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 水

#### 2座配位子の例

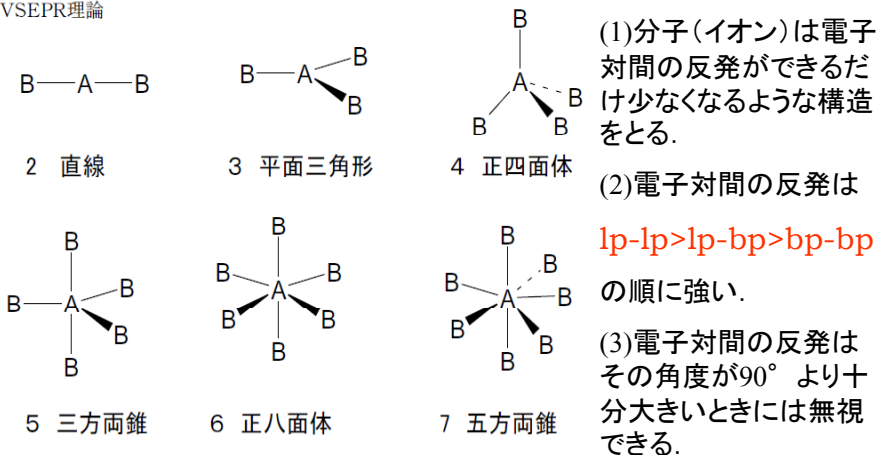


: 非共有電子対

### 代表的な遷移金属錯体とその形

配位数	錯体の形	例
2	直線	$[\text{CuCl}_2]^-$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{AuCl}_2]^-$
4	正方平面	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	正四面体	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ , $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
6	正八面体	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

### VSEPR理論



lp; lone pair 非共有電子対

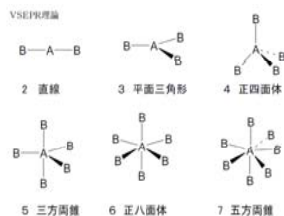
bp; bonded pair 結合電子対

VSEPR則 (valence shell electron-pair repulsion; 原子価殻電子対反発則)



### 種々の混成軌道の組合せを含む化合物

混成軌道	軌道の方向性	化合物の例
sp	直線	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	三角形	BCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
dsp <sup>2</sup>	平面正方形	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
sp <sup>3</sup>	正四面体	CH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SiCl <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Ni(CO) <sub>4</sub>
sp <sup>3</sup> d	三方両錐	PCl <sub>5</sub> , AsCl <sub>5</sub>
d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	正八面体	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	正八面体	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , SF <sub>6</sub> , [FeF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>



33

Table 11.1\* Some hybridization schemes

385

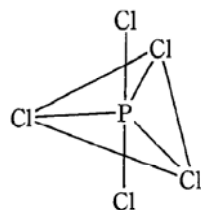
Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal planar	sp <sup>2</sup> , p <sup>2</sup> d
	Unsymmetrical planar	spd
	Trigonal pyramidal	pd <sup>2</sup>
4	Tetrahedral	sp <sup>3</sup> , sd <sup>3</sup>
	Irregular tetrahedral	spd <sup>2</sup> , p <sup>3</sup> d, dp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

\* 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

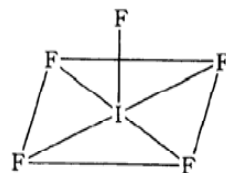
dsp<sup>3</sup>混成: d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道とs, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>軌道の混成

[PCl<sub>5</sub>]    三方両錐型



dsp<sup>3</sup>混成: d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道とs, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>軌道の混成

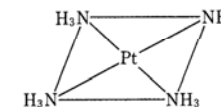
[IF<sub>5</sub>]    正方錐型



35

dsp<sup>2</sup>混成: d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道とs, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>軌道の混成

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]    正方平面型

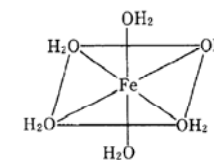


d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>混成: (n-1) d<sub>z<sup>2</sup></sub>, (n-1) d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, ns, np<sup>3</sup>軌道の混成

d軌道は1つ下の殻に由来する(内部軌道錯体)



K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]    正八面体型



d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>混成: ns, np<sup>3</sup>, nd<sub>z<sup>2</sup></sub>, nd<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道の混成

d軌道はs, p軌道と同じ殻に由来する(外部軌道錯体)



[Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>    正八面体型

36

### 内部および外部軌道錯体

元素	不対電子数	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> 混成* <sup>1</sup>	不対電子数	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> 混成* <sup>2</sup>
Cr(II)	2	[Cr(dipy) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> * <sup>3</sup>	4	K <sub>4</sub> [CrCl <sub>6</sub> ]
Fe(III)	1	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	5	Fe(acac) <sub>3</sub> * <sup>4</sup>
Fe(II)	0	[Fe(dipy) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4	[Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>

- \*<sup>1</sup> 内部軌道 (3d<sup>2</sup>4s4p<sup>3</sup>).
- \*<sup>2</sup> 外部軌道 (4s4p<sup>3</sup>4d<sup>2</sup>).
- \*<sup>3</sup> dipy : 2, 2'-dipyridyl.
- \*<sup>4</sup> acac : acetylacetonone.

#### 内部軌道錯体

(a) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>:



#### 外部軌道錯体

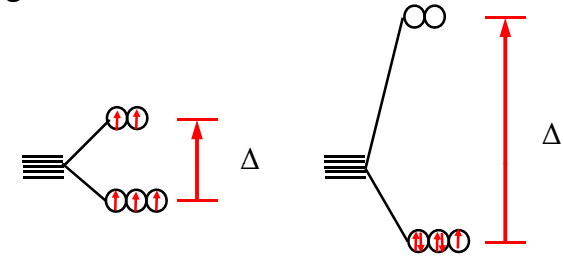
(b) Fe(acac)<sub>3</sub>:



37

### 高スピン錯体と低スピン錯体

配位子の種類によって、配位子場分裂Δの大きさが異なり、電子配置によって中心金属の不対電子の数(スピン状態)が違ってくる。



高スピンのd<sup>5</sup>配置

[Fe(acac)<sub>3</sub>]

低スピンのd<sup>5</sup>配置

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

弱い配位子

強い配位子

Cl<sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup> < H<sub>2</sub>O < NH<sub>3</sub> < エチレンジアミン < NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < CN<sup>-</sup>

38

### (3) 金属結合

金属結合は共有結合の特殊な形と考えることができる。通常の共有結合と異なるのは、無数の原子が結合していることと、結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく、多数の原子内に共有されており、自由に動ける(自由電子)という点である。

金属結合はバンド理論(20・9)で説明される。金属の特徴は、  
 ①熱や電気の良導体である。②温度が上がると電気伝導性が低下する。  
 ③延性(弾性限界を超えた張力を受けても破壊されずに、引き延ばされる性質)や展性(打撃や圧延によって、破壊を伴わずに薄い板や箔(はく)になる性質)を持つ。④光沢がある。

金属の構造には、立方最密充填(ccp)、六方最密充填(hcp)、体心立方(bcc)などがある。

39

### 非金属元素と金属元素

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

元素の大半は金属元素である。

40

20・9 固体の電気的性質 (a)バンドの形成

電子の非局在化の極端な例は固体である。固体中では、電子が次々に三次元配列をしており、各原子は結晶全体に広がった結合に参加している。固体の電気伝導率の温度変化の仕方によって分類すると、

金属性伝導体：温度が上がると伝導率が低下する物質、

半導体：温度が上がると伝導率が増加する物質、

絶縁体：伝導率が非常に低い半導体。

一次元固体を考える。これは原子が無限に長い1本の線上に並んだものであって、各原子はsオービタルを1個持っており(例えば、1族アルカリ金属)、これが分子オービタルを形成する。1本の線に順次原子を付け加えていくことによって、固体のLCAO-MOを組み立てる。

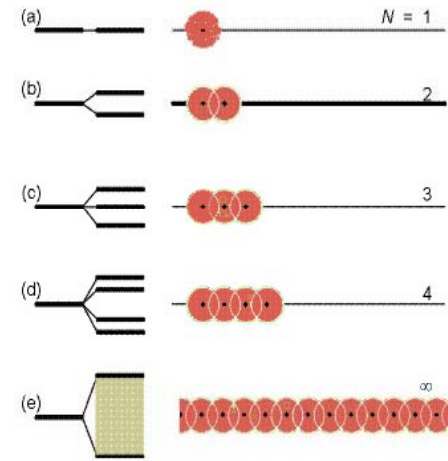


図20・51 直線にN個の原子を逐次加えていくと、N個の分子オービタルのバンドができる。N→∞でも、バンドの幅は有限にとどまり、一見連続のように見えるが、実はN個の異なるオービタルから成り立っている。

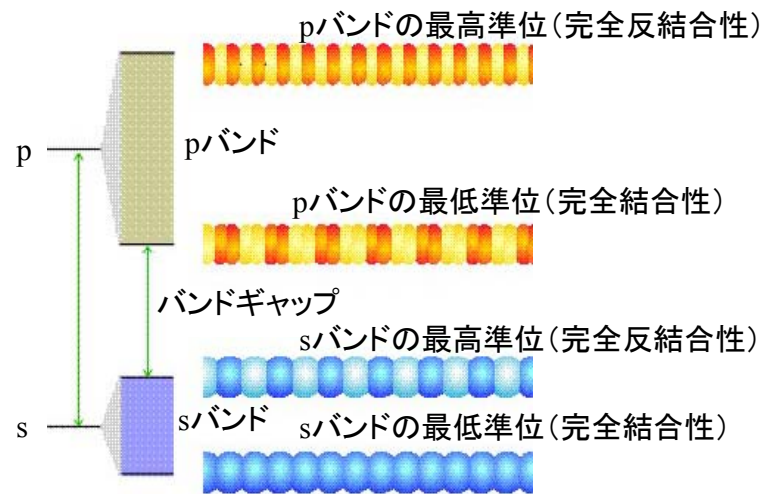
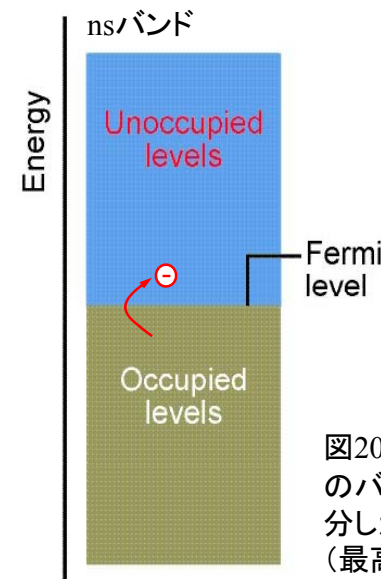
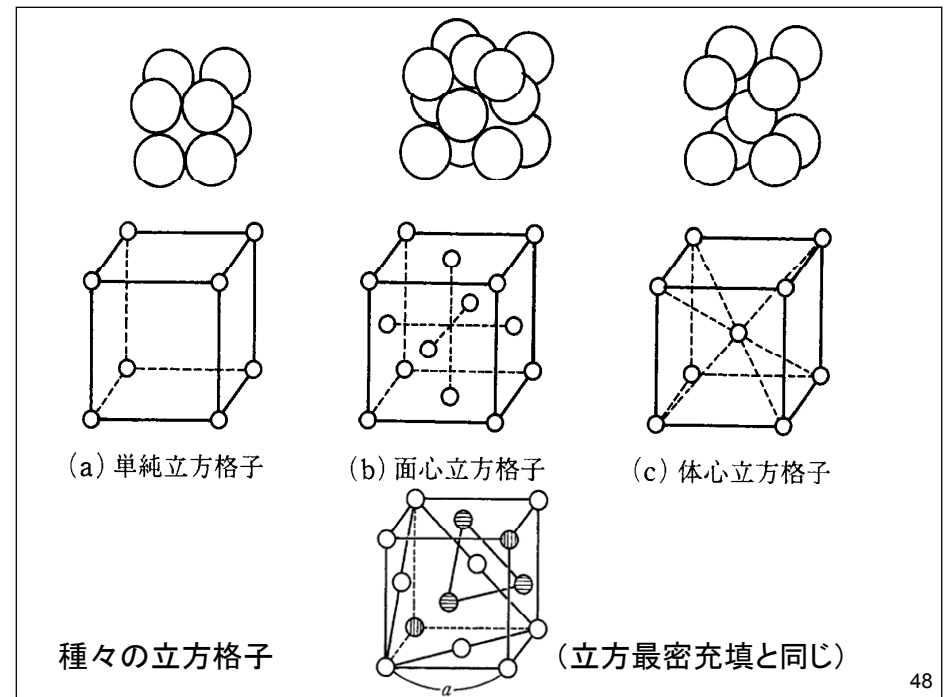
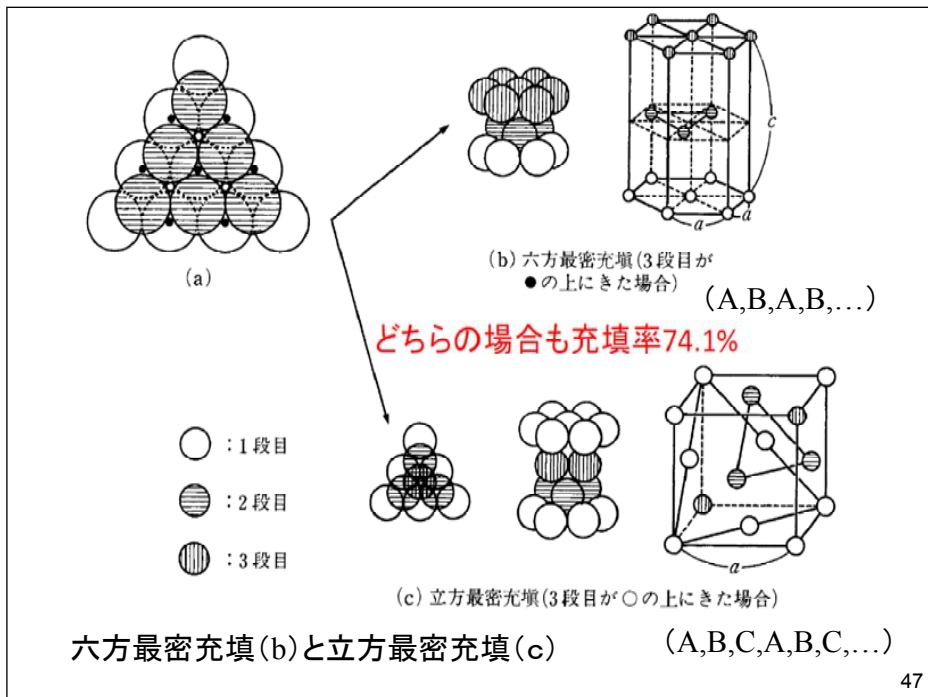
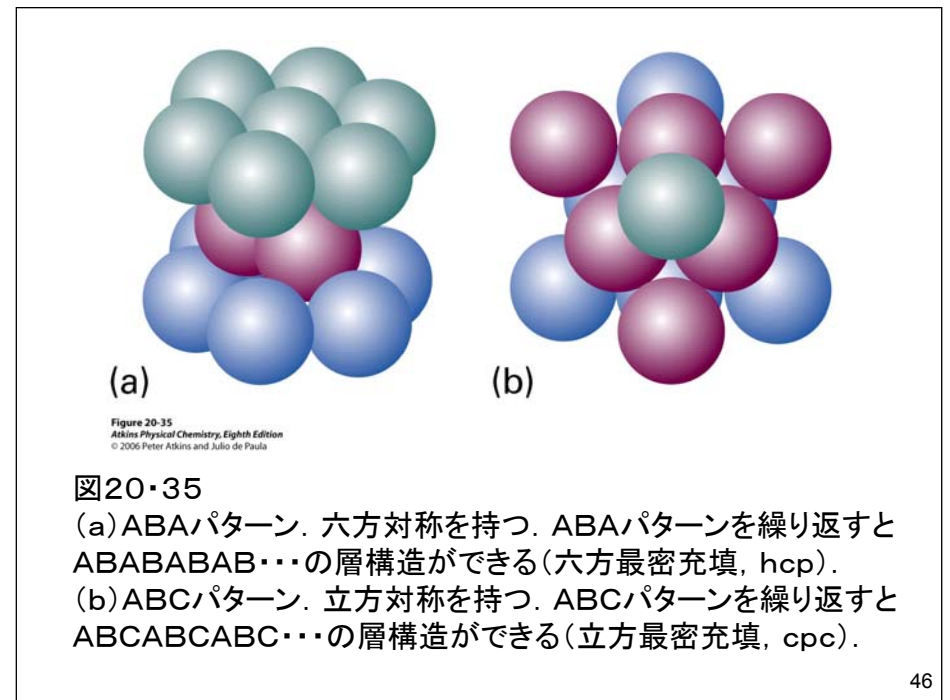
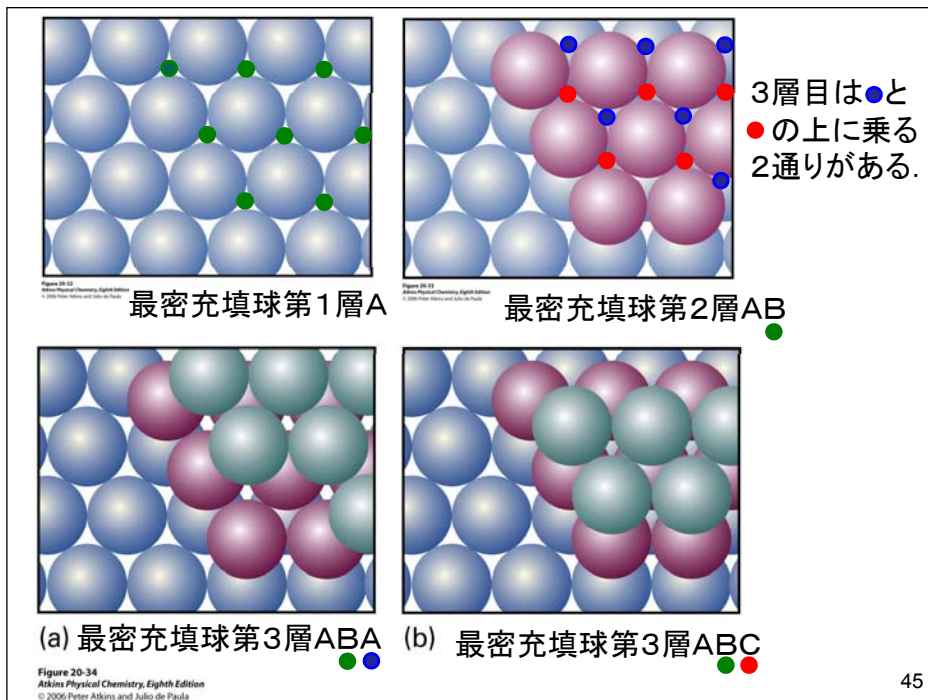


図20・52 sオービタルの重なりからsバンドが、pオービタルの重なりからpバンドができる。この図の場合、原子のsオービタルとpオービタルの間隔が非常に広いのでバンド間にギャップが生じる。多くの場合、この間隔は狭くて、2つのバンドは重なる。



1族(アルカリ金属; Li, Na, K, ...)の最外殻価電子配置は  $ns^1$  である。N個の原子から構成されるN個の分子オービタルにN個の電子が入る。そのため上半分は空である。フェルミ準位(最高被占有オービタル; HOMO)の付近にある電子は動くことができるので金属的な伝導性を示す。

図20. 53 N個の電子がN個のオービタルのバンドを占めるときは、このバンドは半分しか満たされないから、フェルミ準位(最高被占有オービタル; HOMO)の付近にある電子は動くことができる。



#### 4. 水素結合

水素結合は共有結合の1種と考えることができる。水素と電気陰性度の大きな原子との間に形成される。通常の共有結合に比べてはるかに弱い。水が分子量に比べて異常に高い融点や沸点を持つことや、タンパク質の構造形成に重要な役割を果たしている。

6月23日, 学生番号, 氏名

(1)原子価殻電子対反発則(VSEPR則)を適用して金属錯体の構造を推定できる。

①VSEPR則を簡単に説明せよ。

②VSEPR則から推測される次の構造(名称(配位数))を図示せよ。(a)直線(2), (b)平面三角形(3), (c)正四面体(4),

(d)三方両錐(5), (e)正八面体(6), (f)五方両錐(7)

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