

無機化学

2012年4月～2012年8月

水曜日1時間目114M講義室

第9回 6月20日

種々の化学結合: 共有結合・原子価結合法と分子軌道法・
イオン結合・種々の結晶格子

5月30日の補講は6月22日3時限目118M講義室で行います。

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

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13日

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

3d遷移元素(Sc-Zn)

原子番号 元素記号

電子配置

19	K	[Ar] 4s	電子は4sオービタルに順番に入る
20	Ca	[Ar] 4s ²	
21	Sc	[Ar] 3d4s ²	4sオービタルが詰まった後、電子はdオービタルに順番に入る
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²	
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s	
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	
29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s	
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	

例外:
d⁵とd¹⁰電子配置は球対称であり、3d⁴4s²や3d⁹4s²よりも安定になる。

3

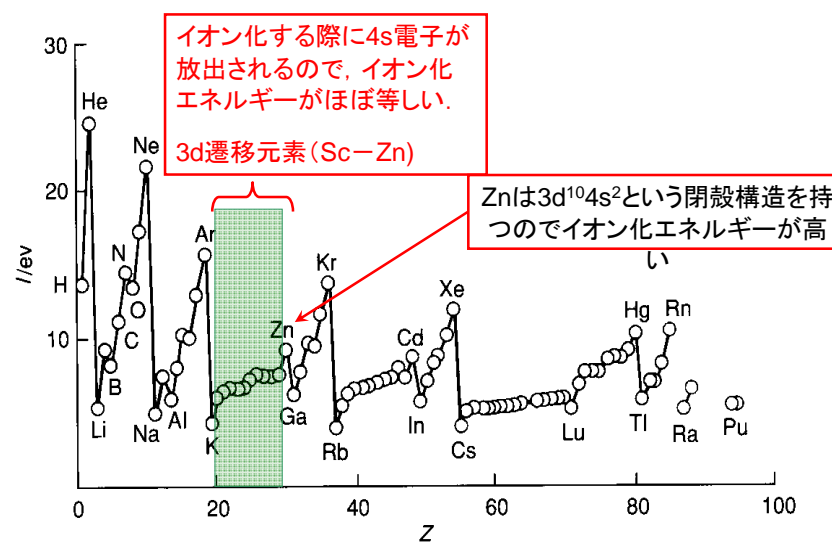
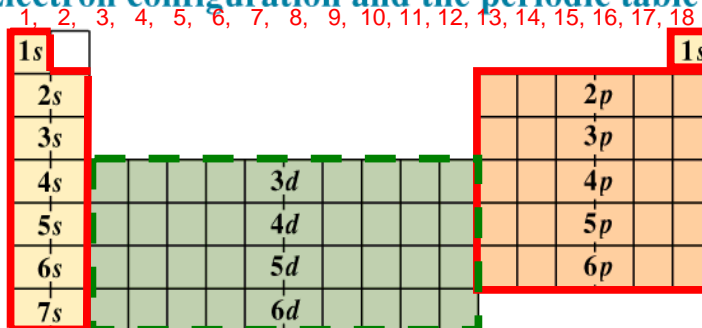


図10-22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

4

Electron configuration and the periodic table



典型元素



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR08_14.PIC

5

The periodic table of the elements. [元素周期表]

典型非金属 典型金属 遷移金属

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	0		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.01																	2 He 4.00
2	3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 23.00	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.48	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 88.91	41 Nb 91.22	42 Mo 92.91	43 Tc 95.94	44 Ru 95.94	45 Rh 95.94	46 Pd 101.07	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57~71 * **	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.21	83 Bi 208.98	84 Po [210]	85 At [210]	86 Rn [222]
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89~103 **	104 Unq [261]	105 Unh [262]	106 Uns [263]	107 Uuo [264]	108 Uue [265]	109 Uub [266]	* ランタノイド元素 ** アクチノイド元素								詳細情報 (全元素)
*	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97			
**	89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [239]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [252]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [256]	102 No [259]	103 Lr [260]			

種々の化学結合(と大ざっぱな説明)

(1) 共有結合 電子を1つ持つオービタルどうしの重なりによって形成される結合. 例: 水素分子 $H:H$

(2) イオン結合 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. 例: 塩化ナトリウム $Na^+ Cl^-$

(3) 配位結合 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結合. 例: アンモニウムイオン NH_4^+ ($H^+ \leftarrow :NH_3$)

(4) 金属結合 共有結合の特殊な形であり, 違い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自由に動ける(自由電子)という点である.

(5) 水素結合 電気陰性度の高い2個の原子が水素原子を介して結びつく化学結合. 例: 水 $H-O-H^{\delta+} \cdots \delta^- :OH_2$

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・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動: 箱の中の粒子・振動運動: 調和振動子・回転運動: 球面調和関数
- 4回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合: 共有結合・原子価結合と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合: イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1) 対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2) 分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1) 7晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2) 種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

7

8

(1) 共有結合

電子を1つ持つオービタルどうしの重なりによって、2つの原子の間に形成される結合。2つの電子は、それぞれの原子に属している(つまり、共有している)と考える。共有結合には方向性があり、メタンが正四面体構造をとったり、アンモニアが三角錐型の構造をとる。

化学結合の理論には、原子価結合法と分子軌道法の2つの考え方があ

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

379

(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、 σ 結合と π 結合、混成などの用語が導入された。

381

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 σ 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。

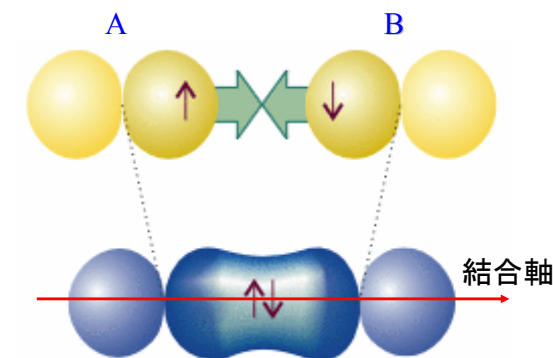


図11・3 同一線上にある2つの p オービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 σ 結合が形成される。

一方、エチレンやベンゼンのようなπ共役系分子のπ分子軌道は、結合軸回りの角運動量が1であることを意味しており、原子軌道を軌道角運動量で区別してs, p, d, ... と呼ぶのに対応している(分子軌道の場合はギリシャ文字σ, π, δ...で表わす).

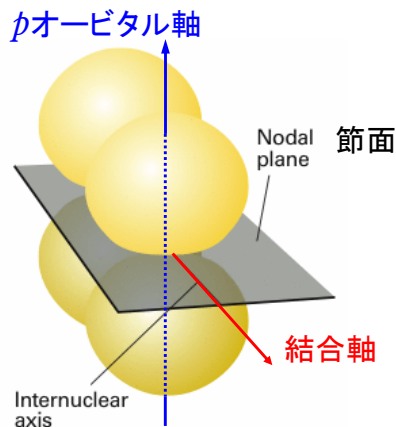


図11-4 結合軸に垂直な軸を持つp軌道にある電子の間の軌道の重なりとスピンの対形成によってπ結合ができる。

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。

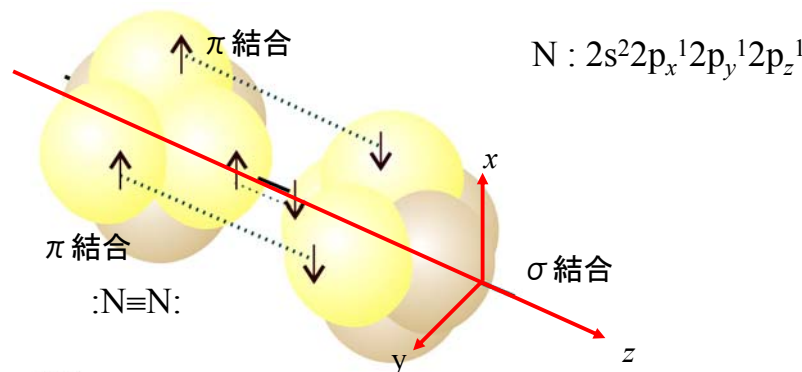


Figure 11-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Pearson Education, Inc. and John Wiley & Sons, Inc.

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軌道の電子の間の軌道の重なりとスピンの対形成によって、σ結合が形成される。

11-2 多原子分子

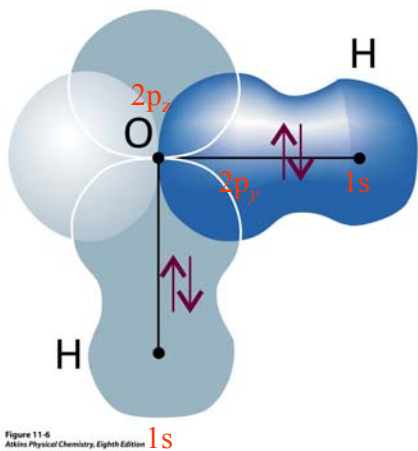
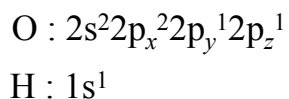


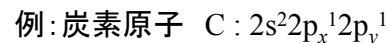
Figure 11-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Pearson Education, Inc. and John Wiley & Sons, Inc.

図11-6 原子価結合法によるH₂O分子の結合の様子を表したものの. おおのこのσ結合は、H1s軌道とO2p軌道の1個が重なることによってできる。

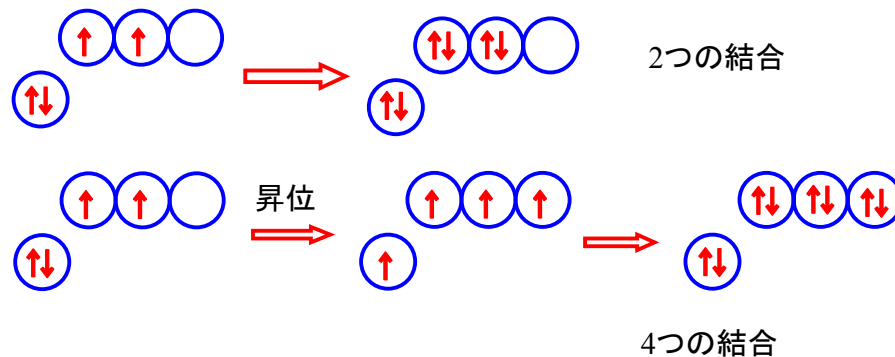


VB法によると、水分子は直角に折れ曲がっていることになる。しかし、実際の結合角は105°である。

(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_zへ昇位したと考えれば、 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 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sp³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。

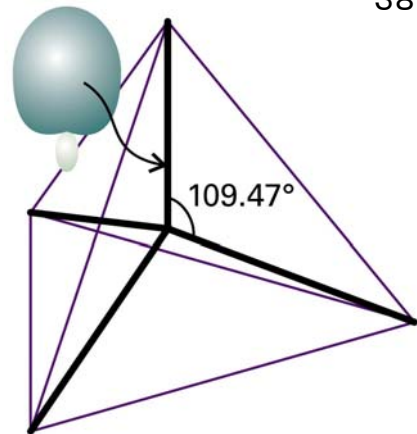


Figure 11-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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sp³オービタル。

sp³混成

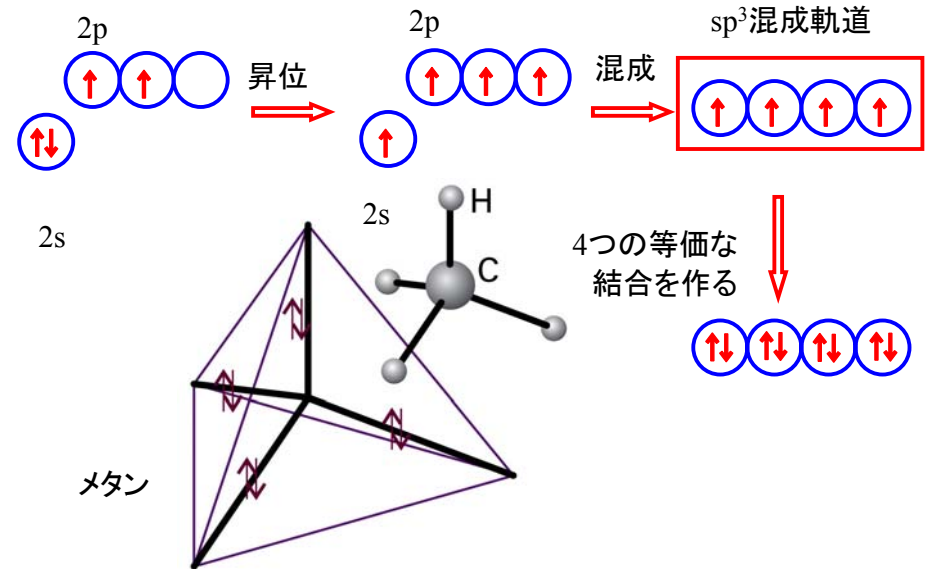


Figure 11-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sp²混成

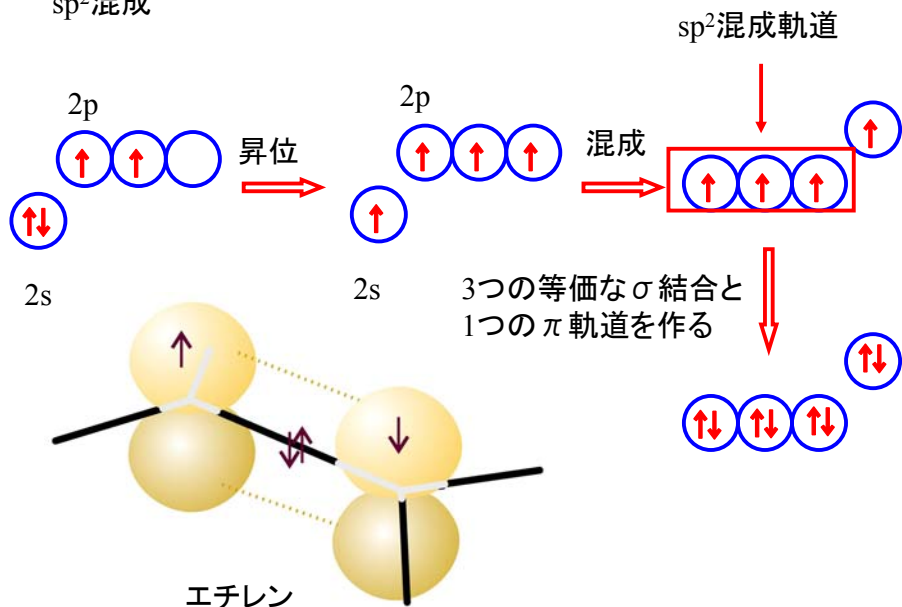


Figure 11-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sp²混成

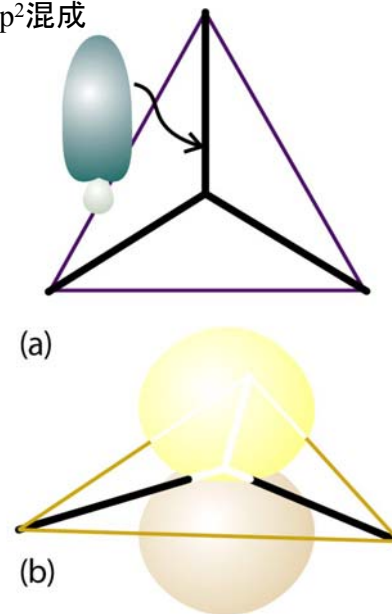
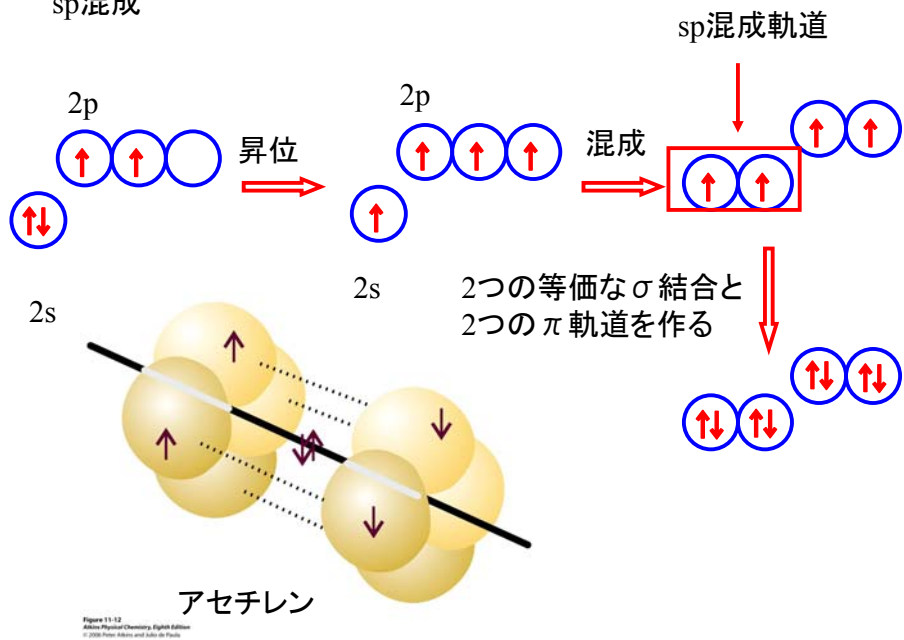
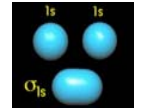


Figure 11-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。



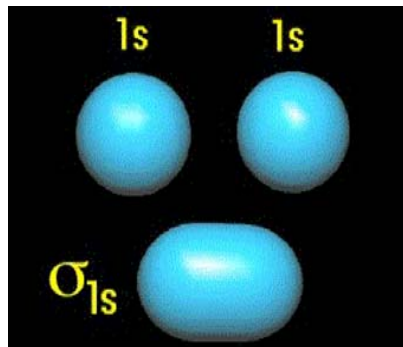
(2) 分子軌道法(Molecular Orbital Theory)



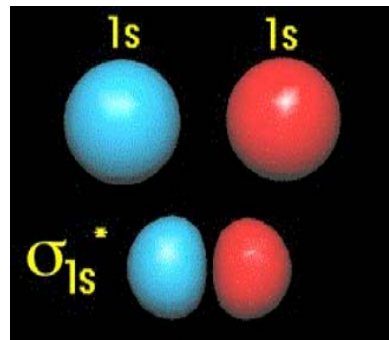
MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして取り扱う。

VB法の考え方は、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、有機化学に多く取り入れられるようになった。しかし、コンピュータを用いてエネルギー計算をしたり、最安定構造を決定する場合、VB法はMO法よりもかなり複雑であるため、MO法が多く利用されている。

MO法による水素分子の表し方



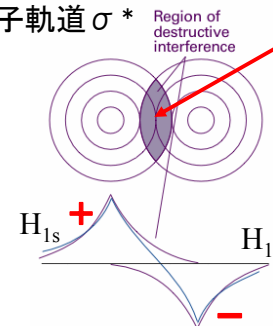
$$\Psi_+(1) = 1s_A(1) + 1s_B(1)$$



$$\Psi_-(1) = 1s_A(1) - 1s_B(1)$$

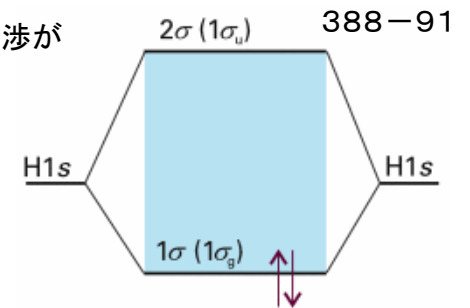
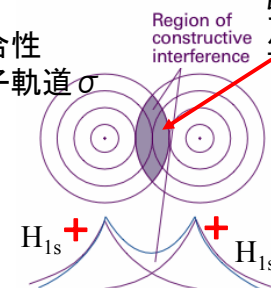
反結合性
分子軌道 σ^*

弱めあう干渉が生じる領域



結合性
分子軌道 σ

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。

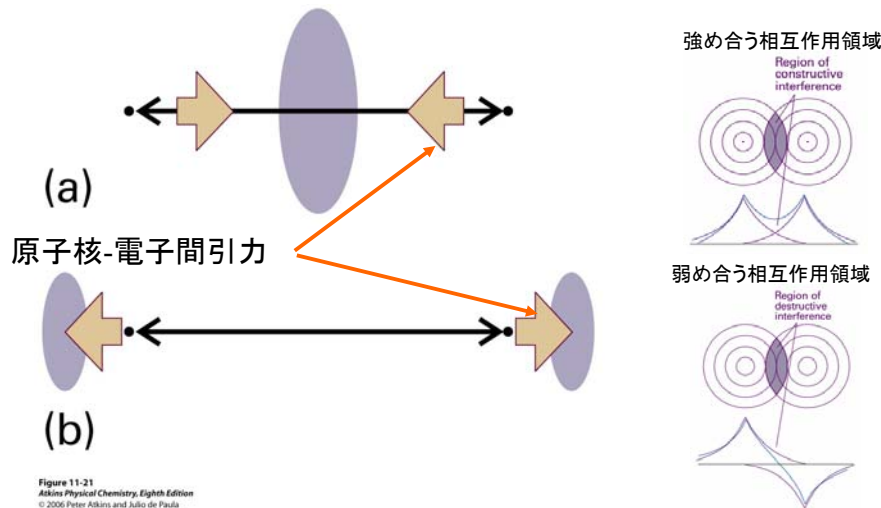
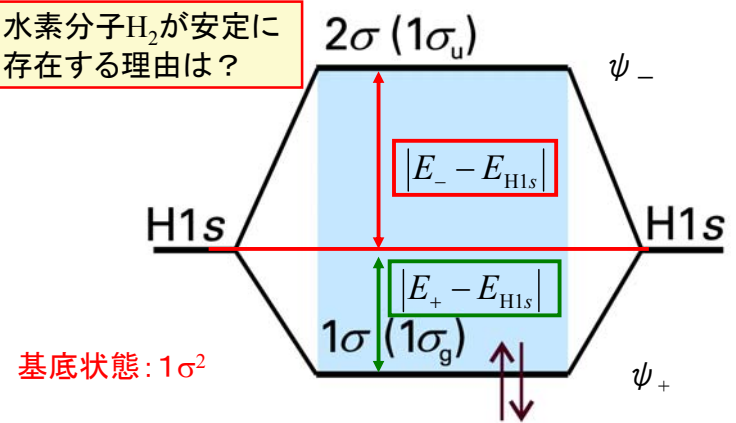


Figure 11-21 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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.

水素分子H₂が安定に存在する理由は?

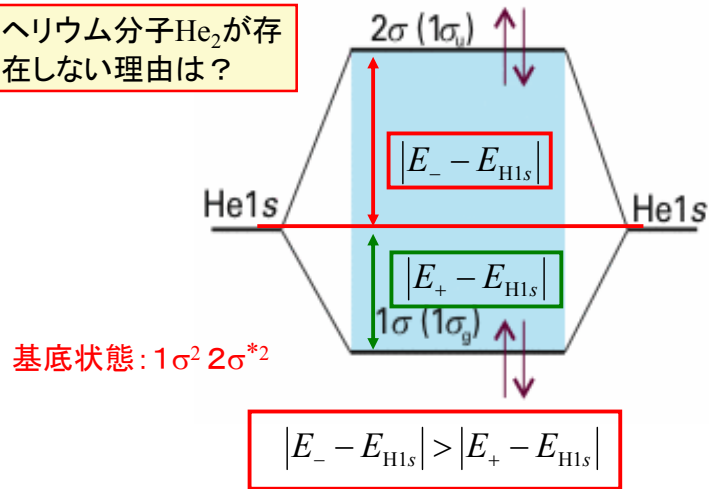


基底状態: 1σ²

E₊ - E_{H1s} < 0 であるから, E(水素分子) < E(水素原子) × 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.

ヘリウム分子He₂が存在しない理由は?



基底状態: 1σ² 2σ^{*2}

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

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て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.

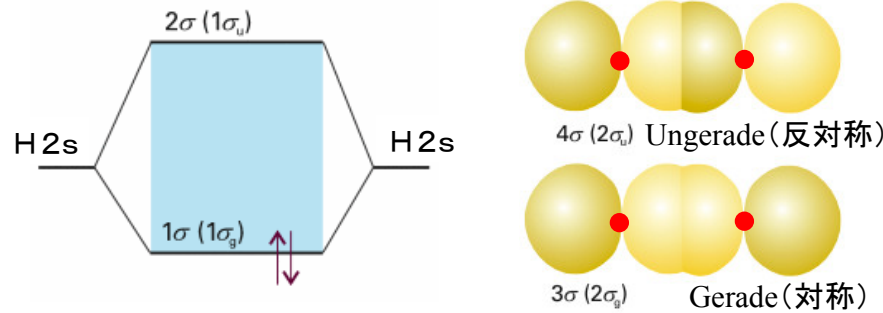
結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

○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。

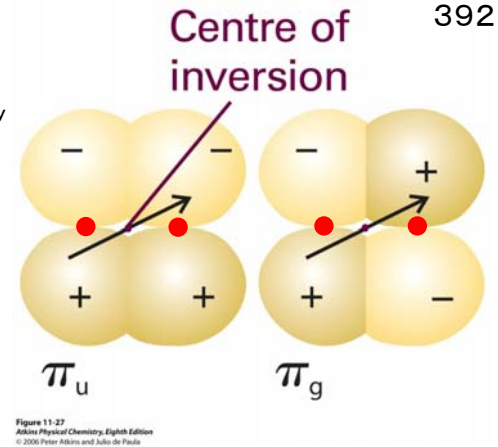
エネルギーの異なる2sと2p_zを別々に取り扱うことができる。

$$\begin{cases} \psi = c_{A2s} \psi_{A2s} \pm c_{B2s} \psi_{B2s} & (1\sigma \text{と} 2\sigma^*) \\ \psi = c_{A2pz} \psi_{A2pz} \pm c_{B2pz} \psi_{B2pz} & (3\sigma \text{と} 4\sigma^*) \end{cases}$$



(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起こるので、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。

$$\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$$

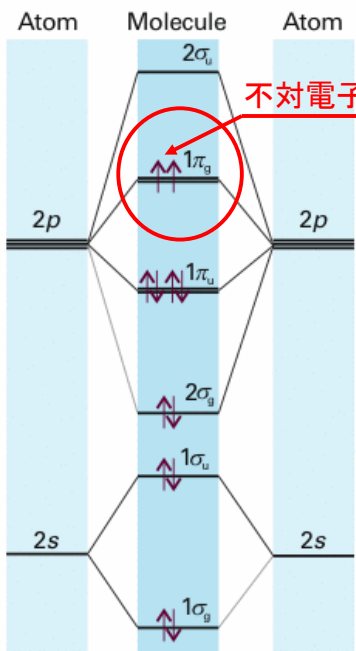


図11・31 等核二原子分子O₂の分子オービタルエネルギー準位図

この準位図は、O₂とN₂に対して当てはまる。O₂では不対電子になる。

2sと2p_z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N₂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。

$$\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$$

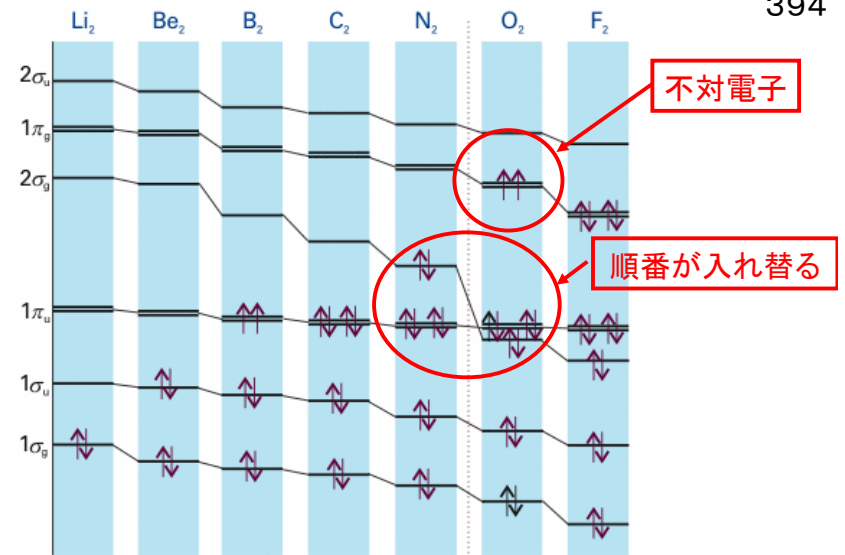


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子のオービタルエネルギーの変化

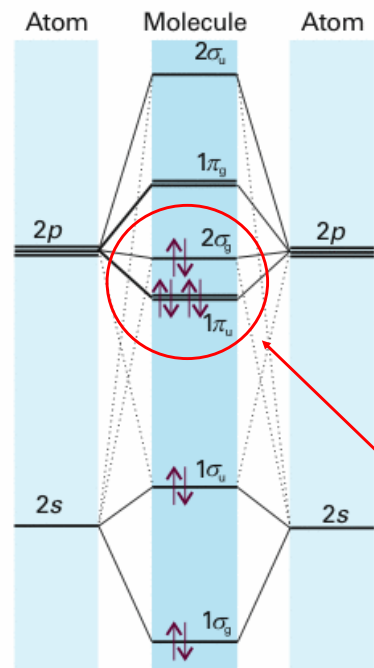


図11・33 第2周期のN₂までの等核二原子分子の分子軌道エネルギー準位図 電子配置はN₂の場合を示してある。

基底状態の電子配置は



である。

$n=8$, $n^*=2$ であるから、

結合次数 $b=(8-2)/2=3$

であり、三重結合となる。

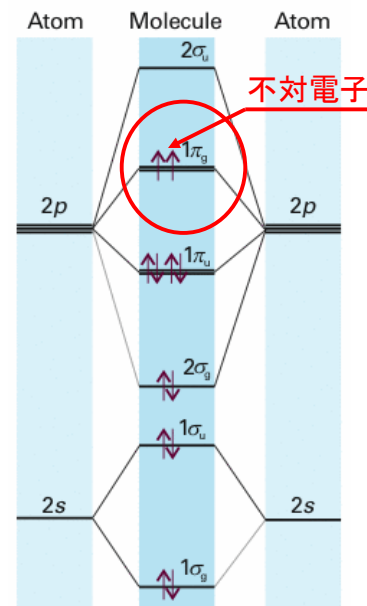
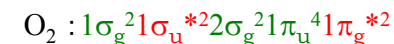


図11・31 等核二原子分子O₂の分子軌道エネルギー準位図

基底状態の電子配置は



である。 $n=8$, $n^*=4$ であるから、

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、O₂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 ΔH° /kJmol ⁻¹ (†)
N ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$	3	945
O ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	2	497
F ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4}$	1	155
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	-

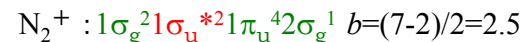
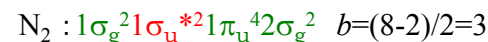
仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり、実際には分子を作らず、単原子分子として存在することと一致する。

†: 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

N₂⁺とN₂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。

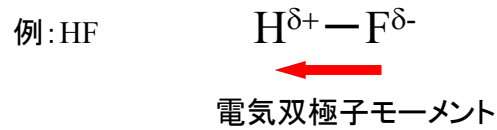


カチオンでは結合オービタルの電子が1つ取り去られる。したがって、カチオンの方が結合次数が小さいので、解離エネルギーも小さいと予想される。

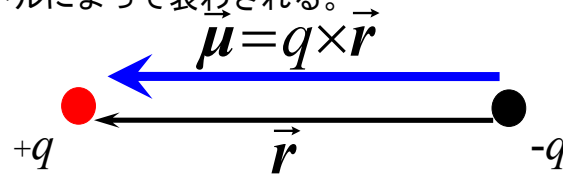
実際の解離エネルギーは、N₂で945kJmol⁻¹、N₂⁺では842kJmol⁻¹であり、N₂の方が解離エネルギーが大きい。

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。



等しい大きさの正および負の電荷± 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 μ 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 ψ 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 (等核二原子分子A=B)	0.5	0.5
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。

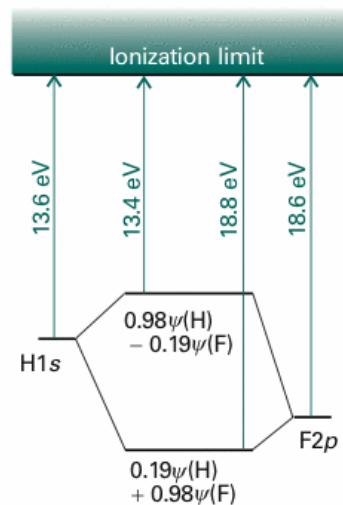
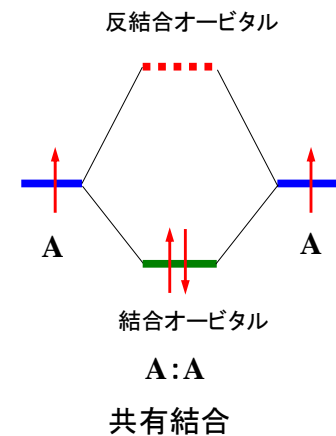


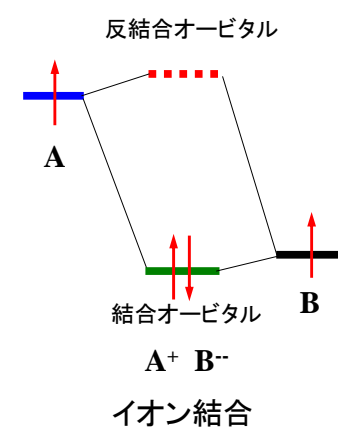
図11・36 H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位。

等核二原子分子



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

異核二原子分子



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 χ_P

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

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	χ_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
χ_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
μ/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:

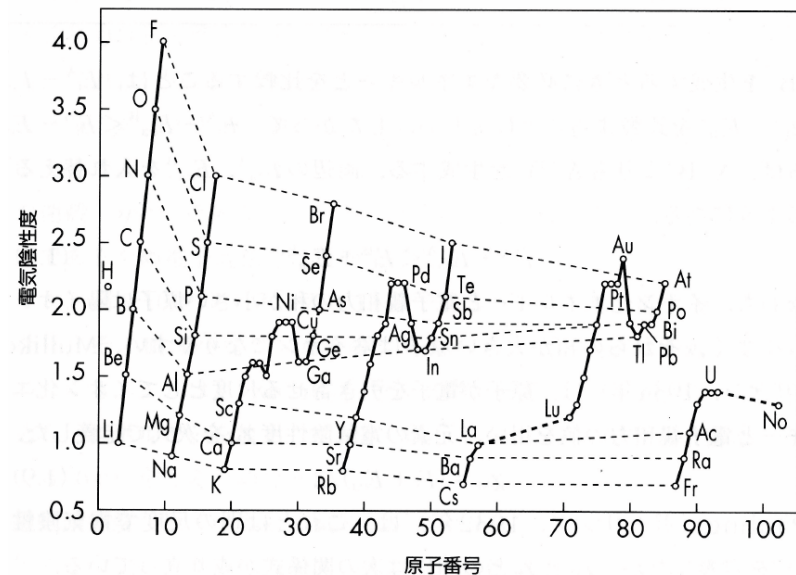
HFは電気陰性度の差が大きく、分極が大きい。イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい。

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.



電気陰性度の周期性.

(2) イオン結合

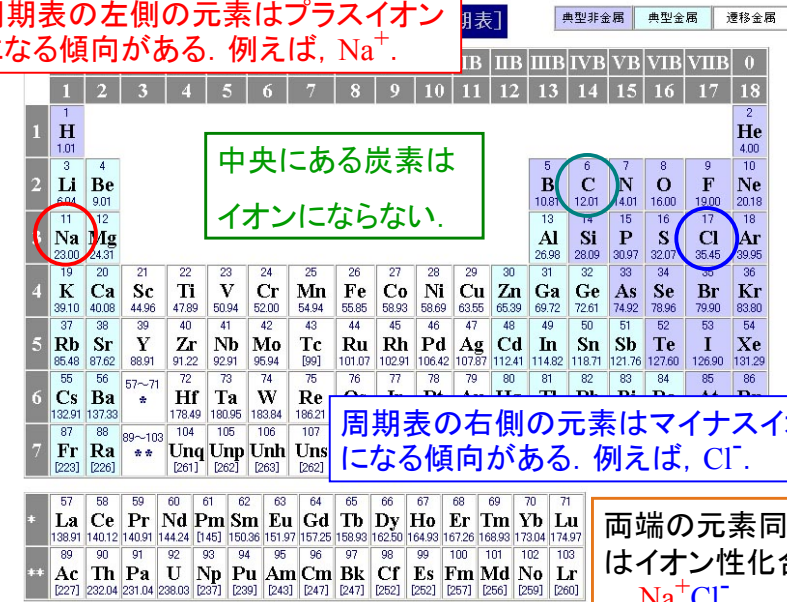
原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいものがある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。イオン結晶の結晶格子において、1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。

○イオン結合の例: NaCl

Naのイオン化エネルギーは496kJmol⁻¹と小さい。一方、Clの電子親和力は348kJmol⁻¹と大きい。したがって、NaはNa⁺に、ClはCl⁻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。

45

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⁺。



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 χ_A , χ_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

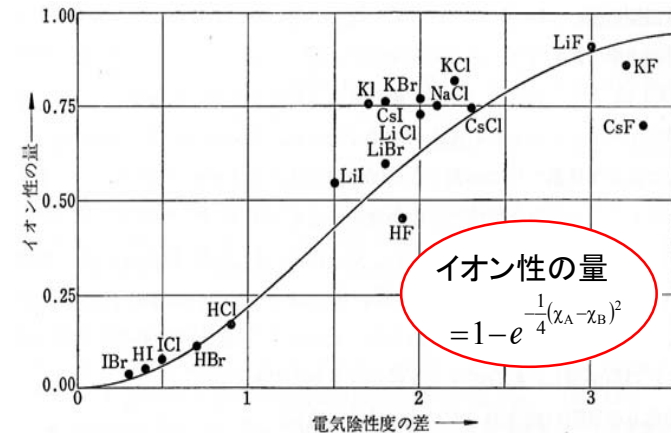


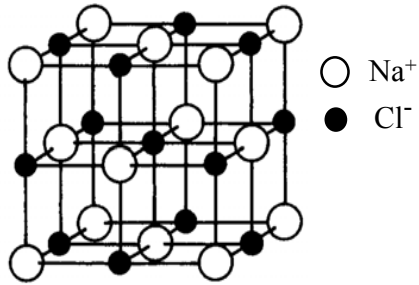
図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個の結合に対して書いてある。

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 χ 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。

EX

クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は 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。

Na^+ と Cl^- は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する。



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。 NaCl は分子式ではなく、組成式という。

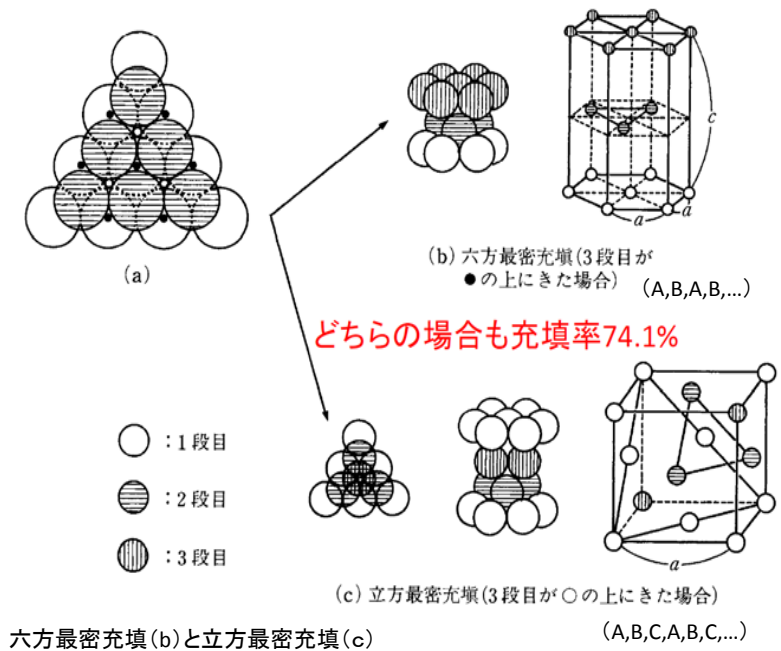
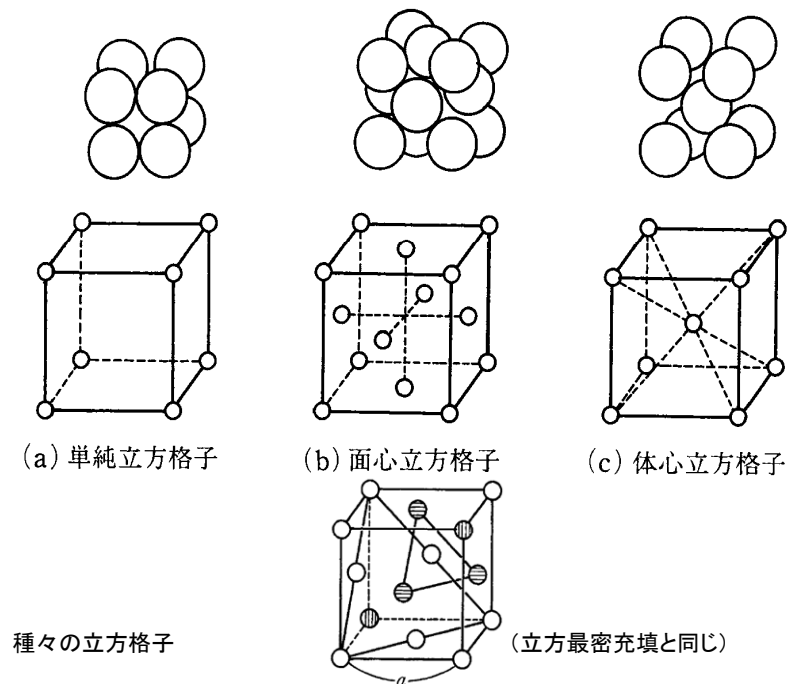
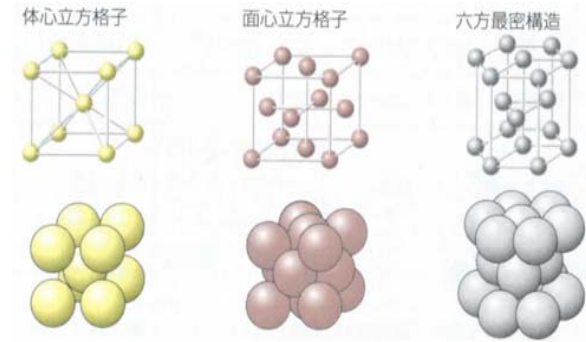
NaCl : 塩化ナトリウム型
 Na と Cl はそれぞれ面心立方格子を形成する。

○面心立方格子(立方最密構造)と六方最密構造

金属の構造には、

- (1) 立方最密充填(ccp : cubic close-packed)
- (2) 六方最密充填(hcp : hexagonal close-packed)
- (3) 体心立方(bcc : body centered packed)

などがある。



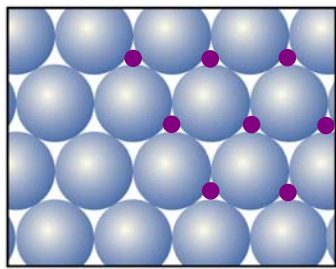


Figure 20-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula
最密充填球第1層A

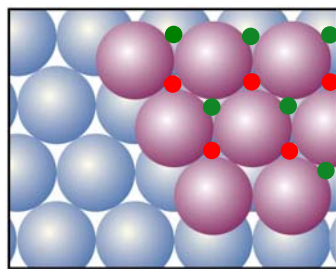


Figure 20-33
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula
最密充填球第2層AB

3層目は
●と
●の上に乗る
2通りがある。
●の下には
球がある。
●の下は隙間。

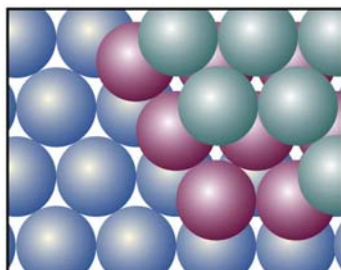
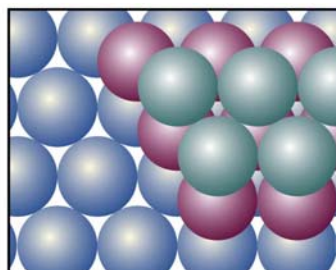


Figure 20-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula
(a) 最密充填球第3層ABA

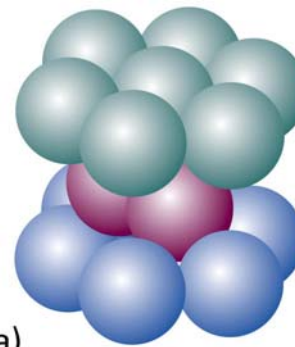


(b) 最密充填球第3層ABC

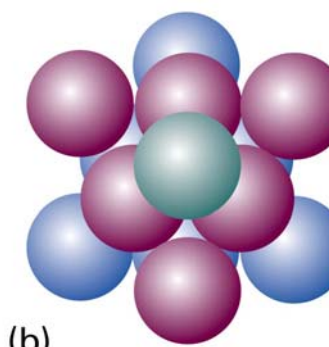
● ●

● ●

53



(a)



(b)

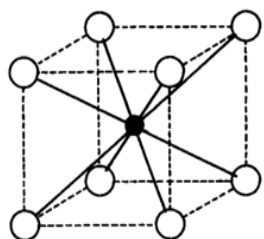
Figure 20-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図20・35

(a) ABAパターン. 六方対称を持つ. ABAパターンを繰り返すと ABABABAB...の層構造ができる(六方最密充填, hcp).
(b) ABCパターン. 立方対称を持つ. ABCパターンを繰り返すと ABCABCABC...の層構造ができる(立方最密充填, ccp).

54

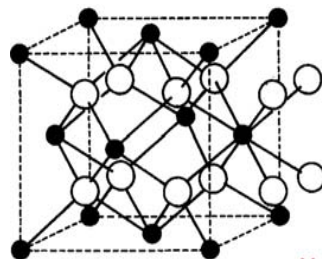
その他の主なイオン結晶とその結晶格子



CsCl: 塩化セシウム型

● : Cs ○ : Cl

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.

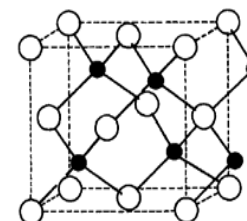


ホタル石(CaF₂)型

● : Ca ○ : F

Caは8配位であり面心立方格子を形成する. Fは, その中にできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である.

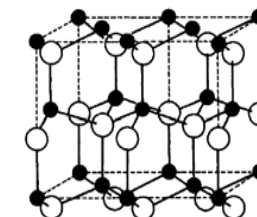
55



せん垂鉛碓(立方晶系ZnS)型

● : Zn ○ : S

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている. Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている. をすべてClに代えるとダイヤモンド構造になる.

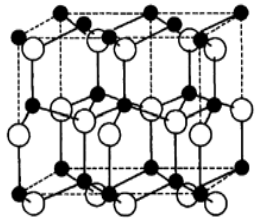


ウルツ碓(六方晶系ZnS)型

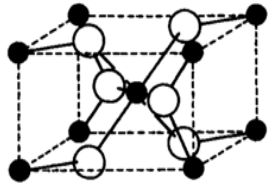
● : Zn ○ : S

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている. Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている.

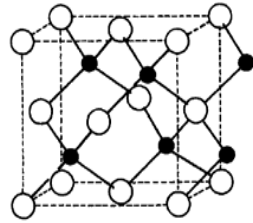
56



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型
4配位



ルチル(TiO₂)型 4配位



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

● :Zn ○ :S

ZnとSをすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる。

6月20日, 学生番号, 氏名

(1) 原子価結合法と分子軌道法の違いを説明しなさい。

(2) 立方最密構造と六方最密構造の違いを説明しなさい。

(3) 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。