無機化学　2013年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室
第8回　6月5日

多電子原子の構造・典型元素と遷移元素・配位結合
結晶構造(2)種々の結晶格子

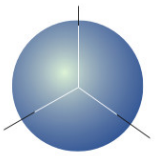
担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻
教授　前田史郎
E-mail:smaeda@u-fukui.ac.jp
URL:http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

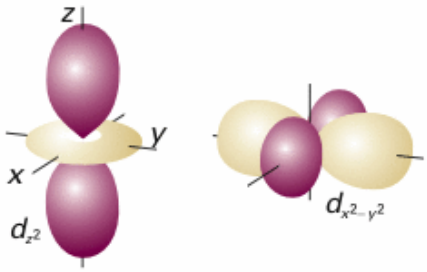
主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

5月29日　(1)s-オービタル，3つのp-オービタル，5つのd-オービタルの概形を描け。

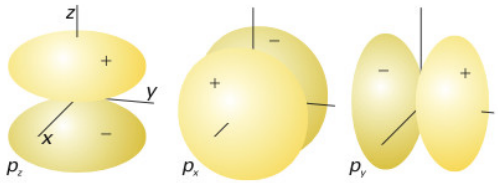
s-オービタル

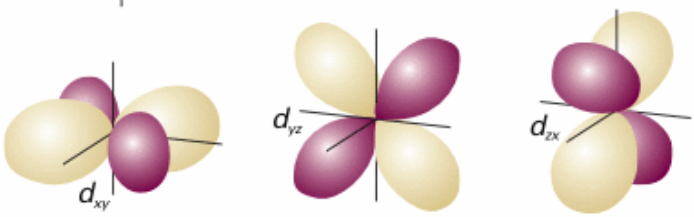


d-オービタル

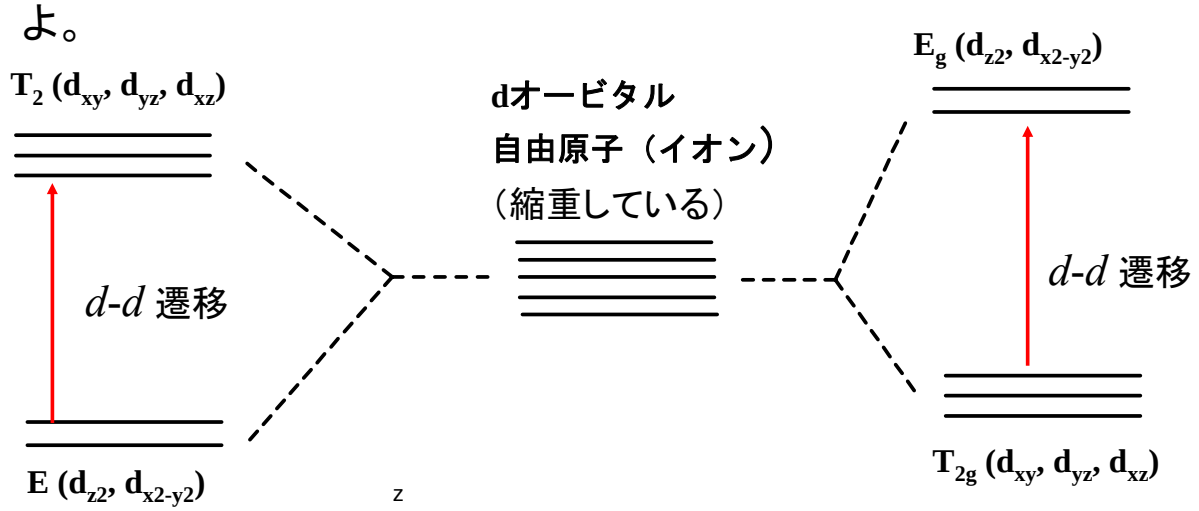


p-オービタル

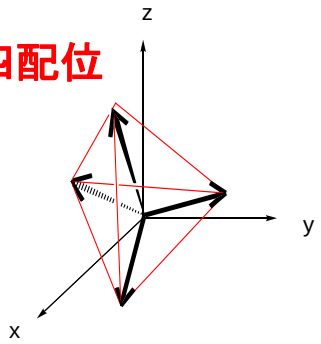




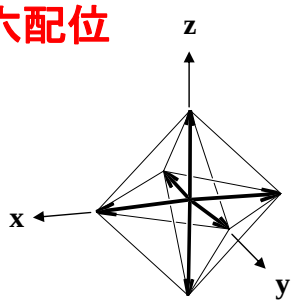
(2)遷移金属錯体の5つのd-オービタルは，正四面体四配位の場合と正八面体六配位の場合ではどのような違いがあるか述べよ。



正四面体型四配位



正八面体型六配位



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・原子価結合法と分子軌道法
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

(c) 浸透と遮蔽

多電子原子では，2sと2p（一般にすべての副殻）は縮退していない．

電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける．原子核からrの距離にある電子は，半径rの球の内部にある全ての電子によるクーロン反発を受けるが，これは原子核の位置にある負電荷と等価である．この負電荷は，原子核の実効核電荷をZeから$Z_{eff}e$に引き下げる．

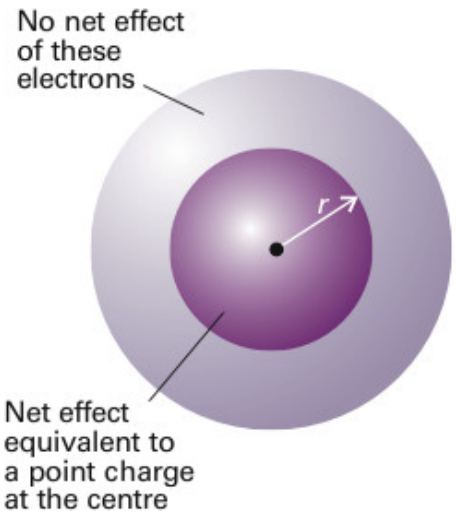


図10・19　遮蔽

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

ZとZ_{eff}の差を遮蔽定数σという．

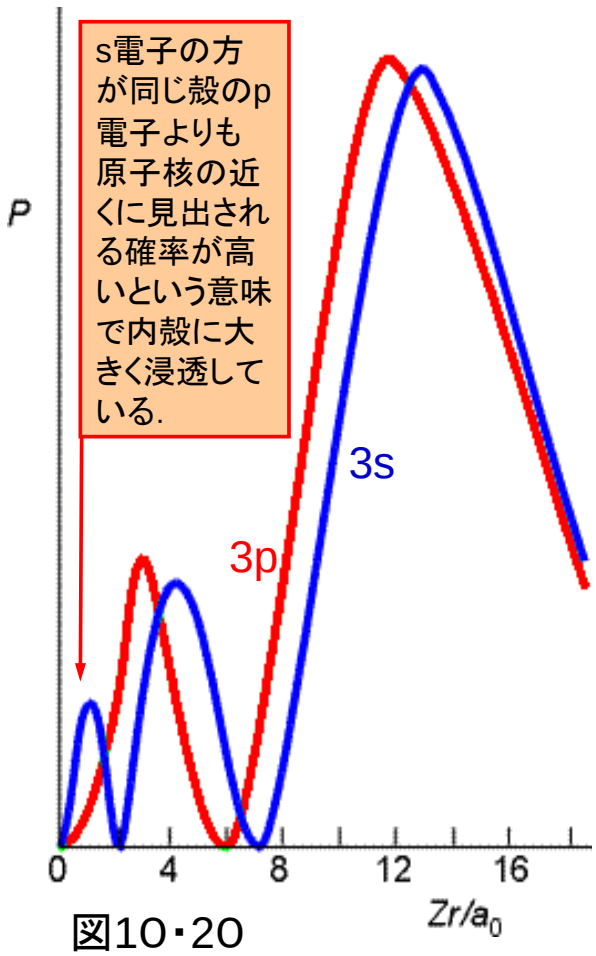


図10・20

遮蔽定数はs電子とp電子では異なる．これは両者の動径分布が異なるためである．s電子の方が同じ殻のp電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している．s電子はp電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない．浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果，s電子は同じ殻のp電子よりもきつく束縛されるようになる．

浸透と遮蔽の2つの効果によって，多電子原子における副殻のエネルギーが，一般に，

$$s < p < d < f$$

の順になるという結果がもたらされる．

表10・2　実効核電荷 $Z_{eff} = Z - \sigma$

元素	Z	オービタル	遮蔽定数σ	有効核電荷Z_{eff}
He	2	1s	0.3125	1.6875
C	6	1s	0.3273	5.6727
		2s	2.7834	3.2166
		2p	2.8642	3.1358

炭素原子の場合：1s電子は原子核に強く束縛されている．1sと2s，2pとのエネルギー差は大きい．2p電子は，2s電子よりは原子核の束縛が強くない．したがって，各電子のエネルギーは1s<<2s<2pの順である．

(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである．

1s　2s　2p　3s　3p　4s　3d　4p　5s　4d　5p　6s　…

(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に，まず異なるオービタルを占める．

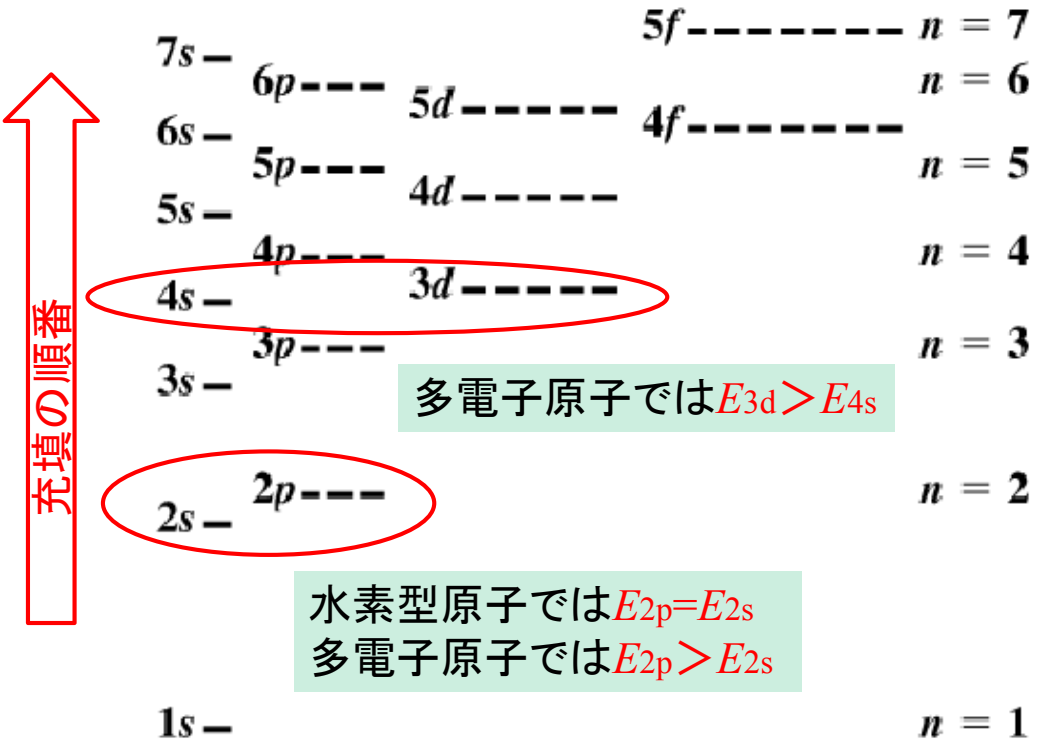
(3)基底状態にある原子は，不対電子の数が最高になる配置をとる．

N(Z=7):[He]$2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

O(Z=8):[He]$2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

EX

多電子原子において副殻へ電子が入る順番



Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置
1	H	1s	19	K	[Ar]4s	37	Rb	[Kr]5s
2	He	$1s^2$	20	Ca	[Ar]$4s^2$	38	Sr	[Kr]$5s^2$
3	Li	$1s^22s$	21	Sc	[Ar]$3d4s^2$	39	Y	[Kr]$4d5s^2$
4	Be	$1s^22s^2$	22	Ti	[Ar]$3d^24s^2$	40	Zr	[Kr]$4d^25s^2$
5	B	$1s^22s^22p$	23	V	[Ar]$3d^34s^2$	41	Nb	[Kr]$4d^45s$
6	C	$1s^22s^22p^2$	24	Cr	[Ar]$3d^54s$	42	Mo	[Kr]$4d^55s$
7	N	$1s^22s^22p^3$	25	Mn	[Ar]$3d^54s^2$	43	Tc	[Kr]$4d^55s^2$
8	O	$1s^22s^22p^4$	26	Fe	[Ar]$3d^64s^2$	44	Ru	[Kr]$4d^75s$
9	F	$1s^22s^22p^5$	27	Co	[Ar]$3d^74s^2$			
10	Ne	$1s^22s^22p^6$	28	Ni	[Ar]$3d^84s^2$			
11	Na	[Ne]3s	29	Cu	[Ar]$3d^{10}4s$			
12	Mg	[Ne]$3s^2$	30	Zn	[Ar]$3d^{10}4s^2$			
13	Al	[Ne]$3s^23p$	31	Ga	[Ar]$3d^{10}4s^24p$			
14	Si	[Ne]$3s^23p^2$	32	Ge	[Ar]$3d^{10}4s^24p^2$			
15	P	[Ne]$3s^23p^3$	33	As	[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$			
16	S	[Ne]$3s^23p^4$	34	Se	[Ar]$3d^{10}4s^24p^4$			
17	Cl	[Ne]$3s^23p^5$	35	Br	[Ar]$3d^{10}4s^24p^5$			
18	Ar	[Ne]$3s^23p^6$	36	Kr	[Ar]$3d^{10}4s^24p^6$			

赤線で囲った元素はns^2np^x (x=1→6)と規則的であるが,

緑線で囲った元素はnd^xns^2 (x=1→10)にはなっていない.

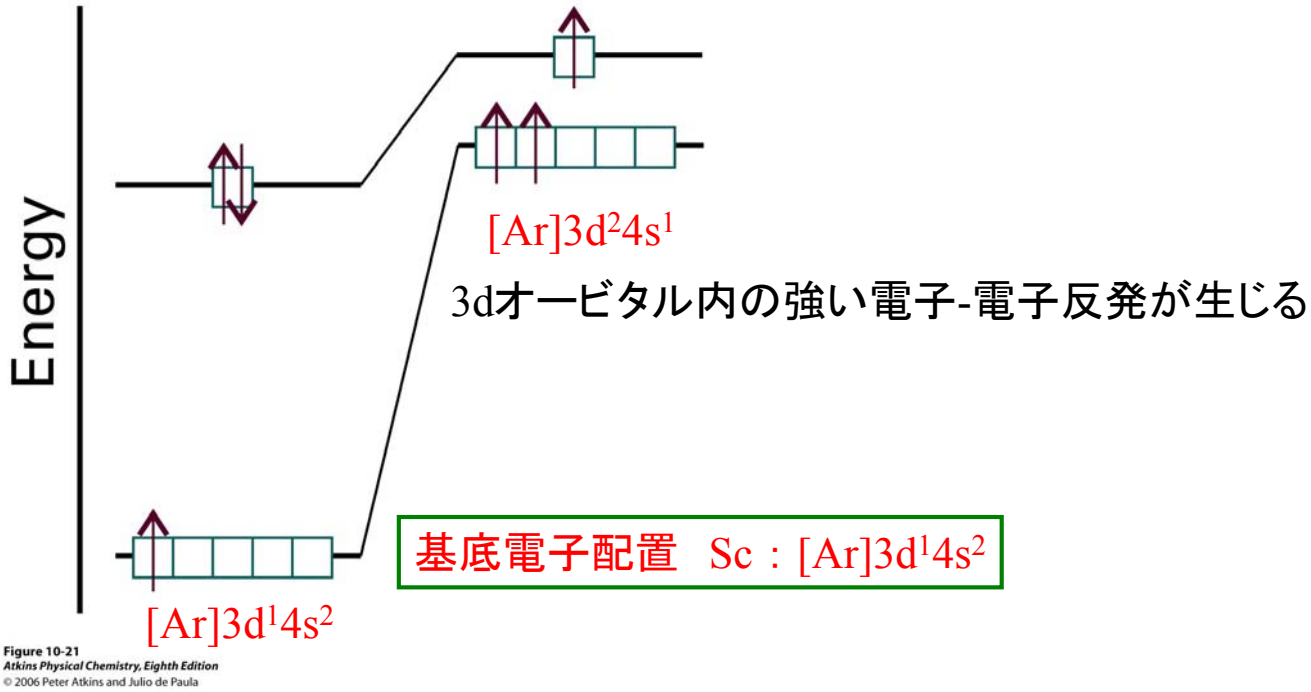


図10・21　Scの基底状態においては，もしこの原子が[Ar]$3d^2 4s^1$ではなく，[Ar]$3d^1 4s^2$という電子配置をとれば3dオービタル内の強い電子-電子反発が最小になる．

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットすると，同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが，

(1) ほぼ単調に増大する元素群（典型元素），

(2)ほとんど変化しない元素群
（遷移元素，ランタノイド，アクチニド）

がある．

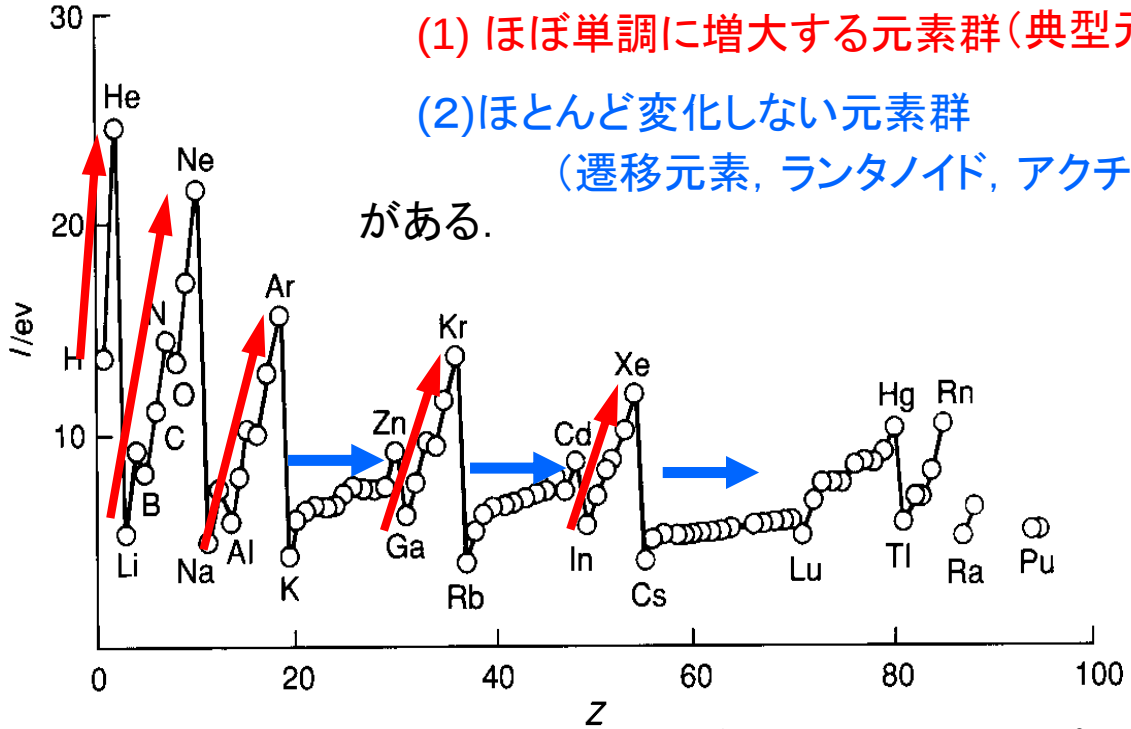
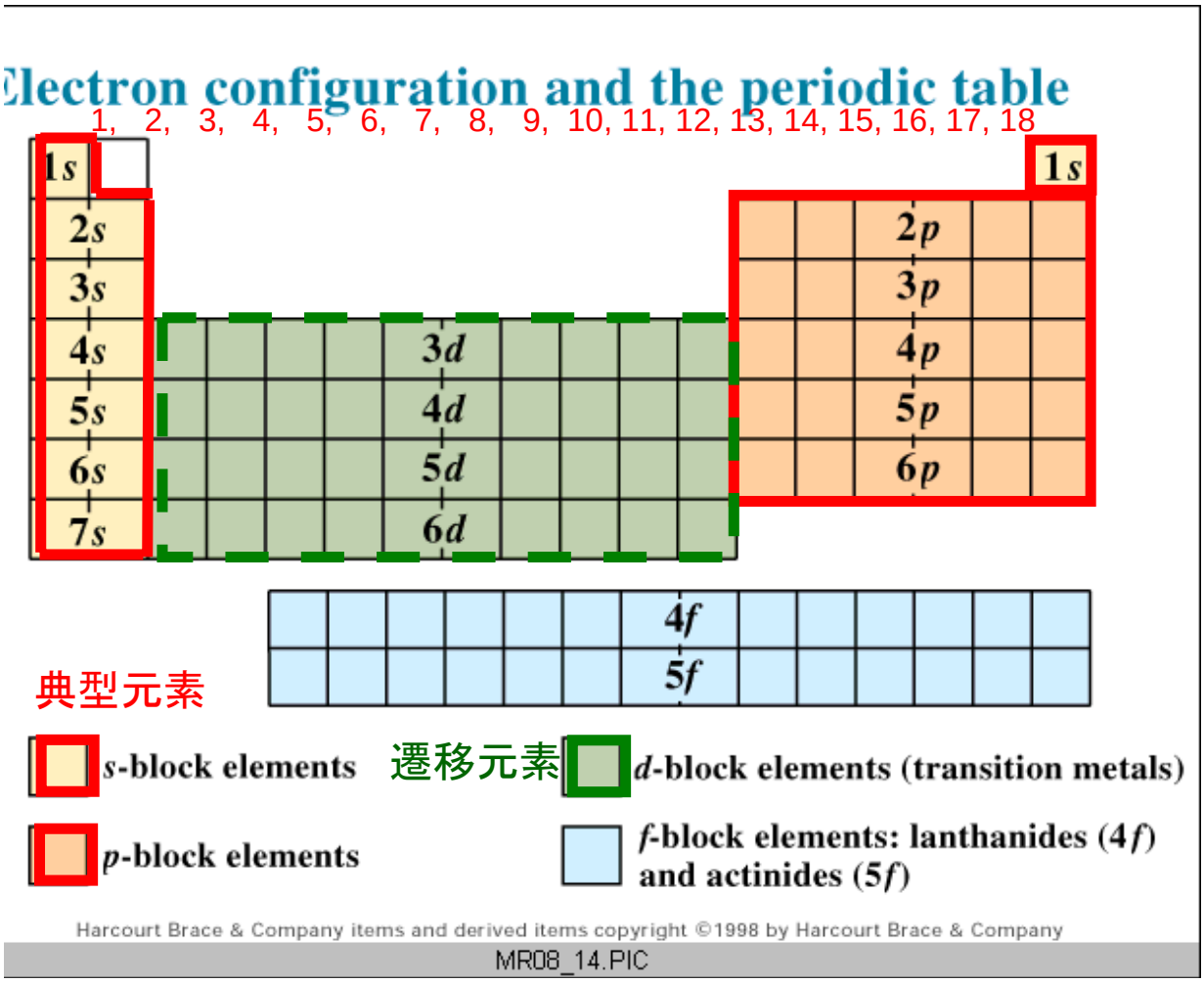


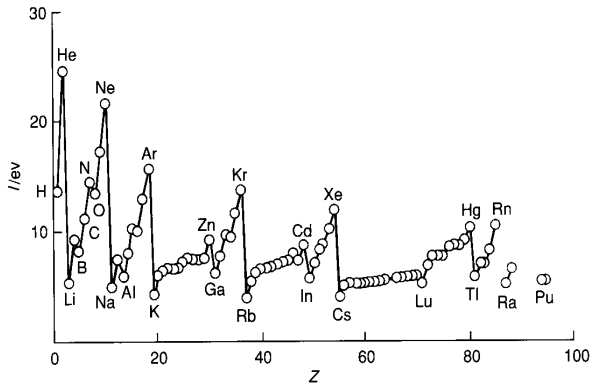
図10・22　元素の第1イオン化エネルギー　vs. 原子番号プロット



原子番号	元素記号	電子配置
1	H	$1s$
2	He	$1s^2$
3	Li	$1s^2 2s$
4	Be	$1s^2 2s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p$
		$2s^2 2p^2$
		$2s^2 2p^3$
		$2s^2 2p^4$
		$2s^2 2p^5$
		$2s^2 2p^6$

電子はsオービタルに順番に入る

電子はsオービタルに順番に入る



第1周期のHeから第2周期のLiへ移ると，イオン化エネルギーは小さくなる．また，Be→Bのように，最外殻電子がs電子からp電子に変わるところでもイオン化エネルギーは小さくなる．

同一周期の元素では，最外殻電子は同じである．周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる．

原子番号	元素記号	電子配置
1	H	$1s$
2	He	$1s^2$
3	Li	$1s^2 2s$
4	Be	$1s^2 2s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$

電子はsオービタルに順番に入る

電子はsオービタルに順番に入る

電子はpオービタルに順番に入る

N($2p^3$)は球対称であり，O($2p^4$)よりも第1イオン化エネルギーが高い．

同一周期の元素では，最外殻電子は同じである．周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる．

N($2p^3$)は球対称であり，O($2p^4$)よりも第1イオン化エネルギーが高い．

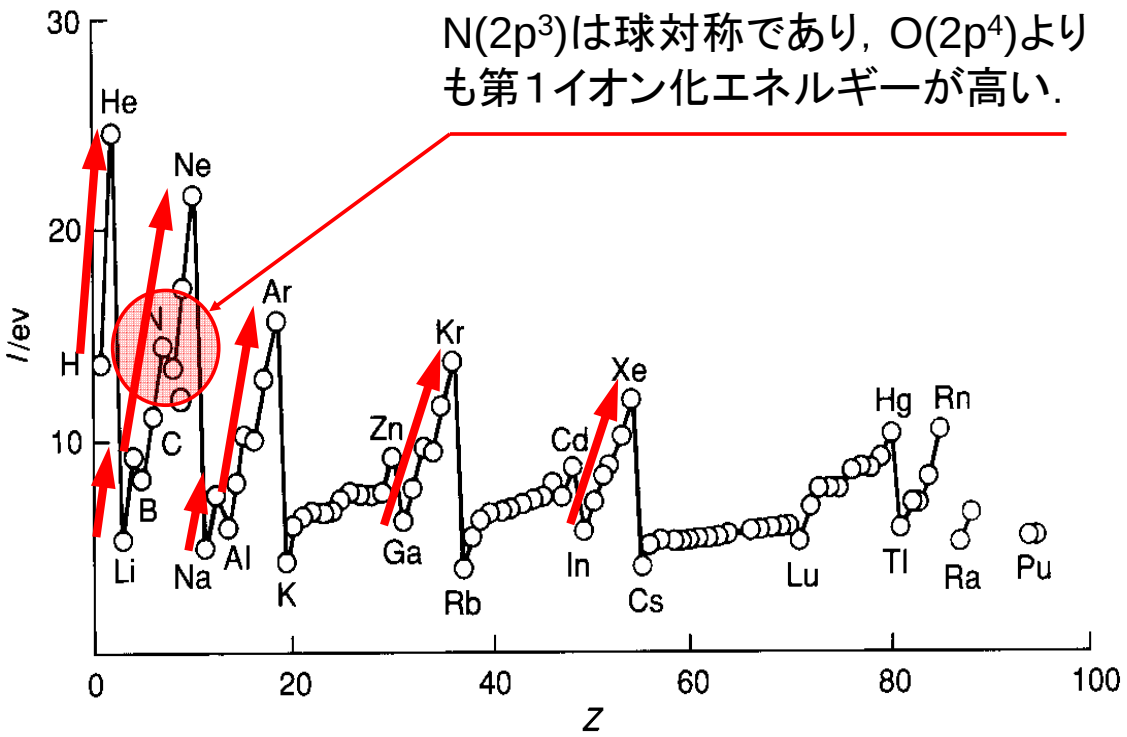


図13・24　元素の第1イオン化エネルギー　vs. 原子番号プロット

同一周期の元素では，最外殻電子は同じ副殻の電子である．周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる．

原子番号	元素記号	電子配置
11	Na	[Ne] $3s$
12	Mg	[Ne] $3s^2$
13	Al	[Ne] $3s^2 3p$
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$
18	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$

電子はsオービタルに順番に入る

電子はpオービタルに順番に入る

P($3p^3$)は球対称であり，S($3p^4$)よりも第1イオン化エネルギーが高い．

同一周期の元素では，最外殻電子は同じ3p電子である．周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる．

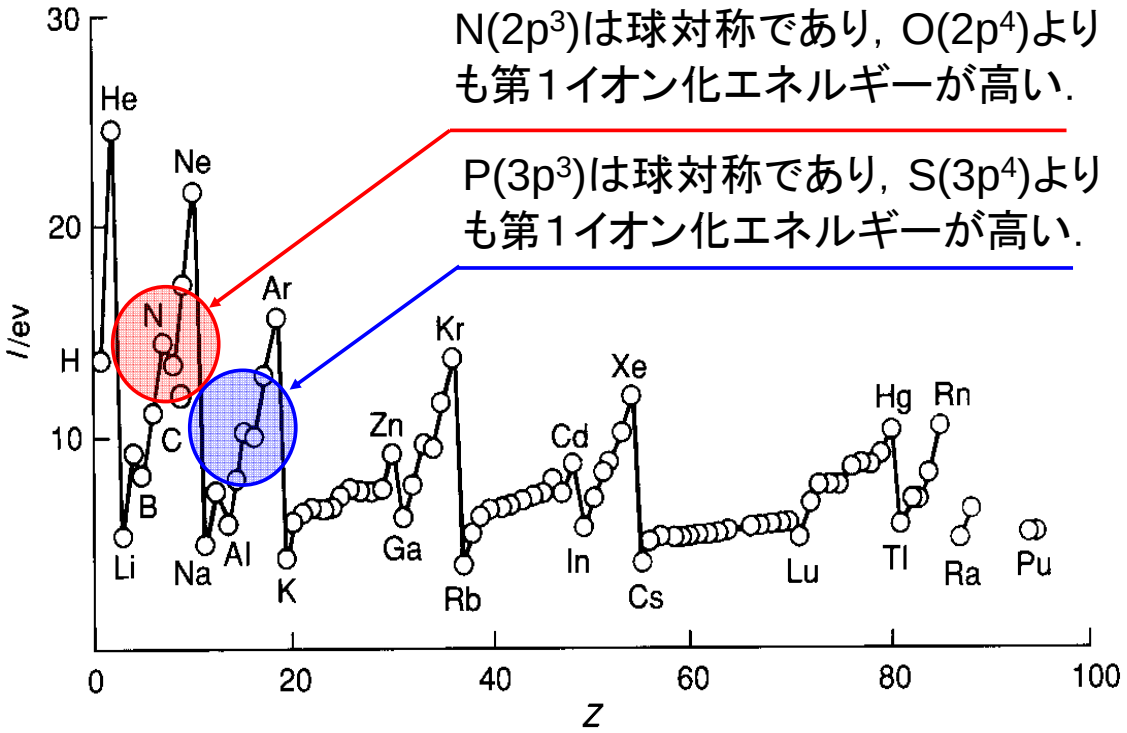


図10・22　元素の第1イオン化エネルギー．原子番号に対してプロットしたもの．

3d遷移元素（Sc－Zn）

原子番号	元素記号	電子配置
19	K	[Ar] $4s$
20	Ca	[Ar] $4s^2$
21	Sc	[Ar] $3d4s^2$
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] $3d^{10} 4s^2$

電子は4sオービタルに順番に入る

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

例外：

d^5とd^{10}電子配置は球対称であり，$3d^4 4s^2$や$3d^9 4s^2$よりも安定になる．

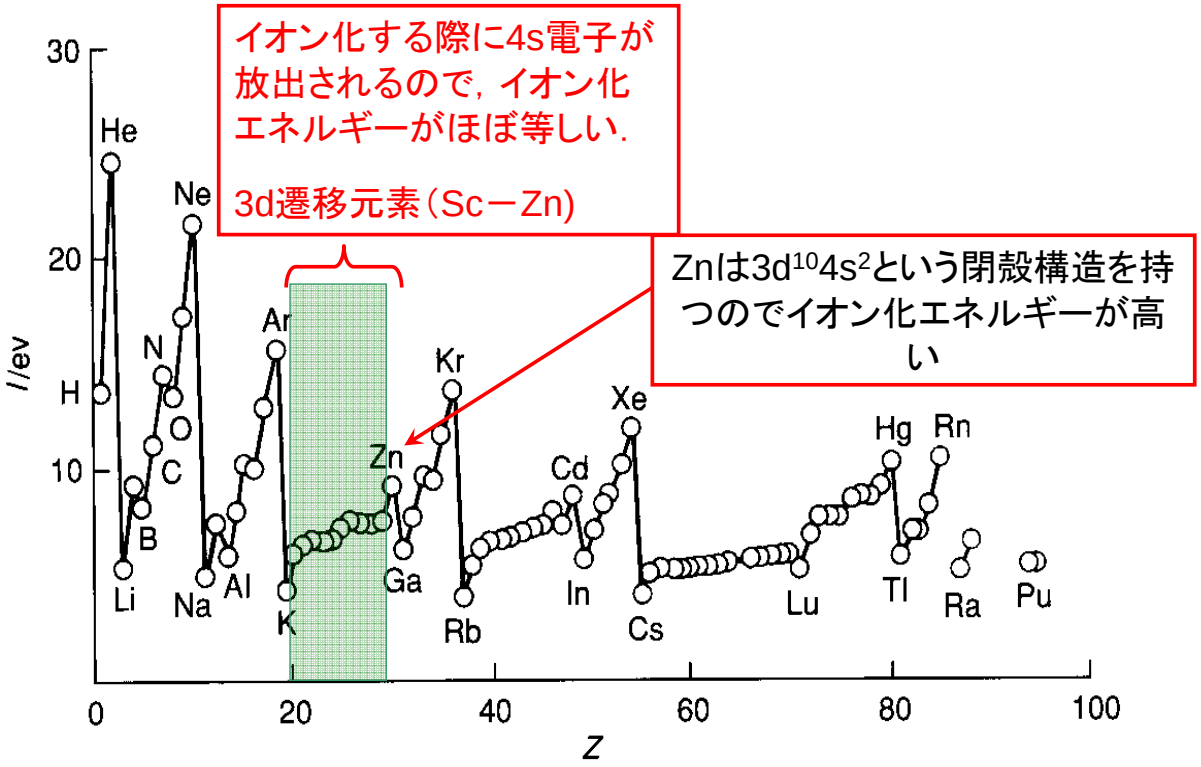


図10・22　元素の第1イオン化エネルギー．原子番号に対してプロットしたもの．

原子番号	元素記号	電子配置
31	Ga	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p$
32	Ge	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^2$
33	As	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^3$
34	Se	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^4$
35	Br	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^5$
36	Kr	[Ar]$3d^{10}4s^2 4p^6$

電子はpオービタルに順番に入る

4d遷移元素（Y－Pd)

原子番号	元素記号	電子配置
37	Rb	[Kr]$5s$
38	Sr	[Kr]$5s^2$
39	Y	[Kr]$4d5s^2$
40	Zr	[Kr]$4d^2 5s^2$
41	Nb	[Kr]$4d^4 5s$
42	Mo	[Kr]$4d^5 5s$
43	Tc	[Kr]$4d^5 5s^2$
44	Ru	[Kr]$4d^7 5s$
45	Rh	[Kr]$4d^8 5s$
46	Pd	[Kr]$4d^{10}$
47	Ag	[Kr]$4d^{10}5s$
48	Cd	[Kr]$4d^{10}5s^2$

電子は4sオービタルに順番に入る

5s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

例外：

d^5とd^{10}電子配置は球対称であり，$4d^4 4s^2$や$4d^9 4s^2$よりも安定になる．

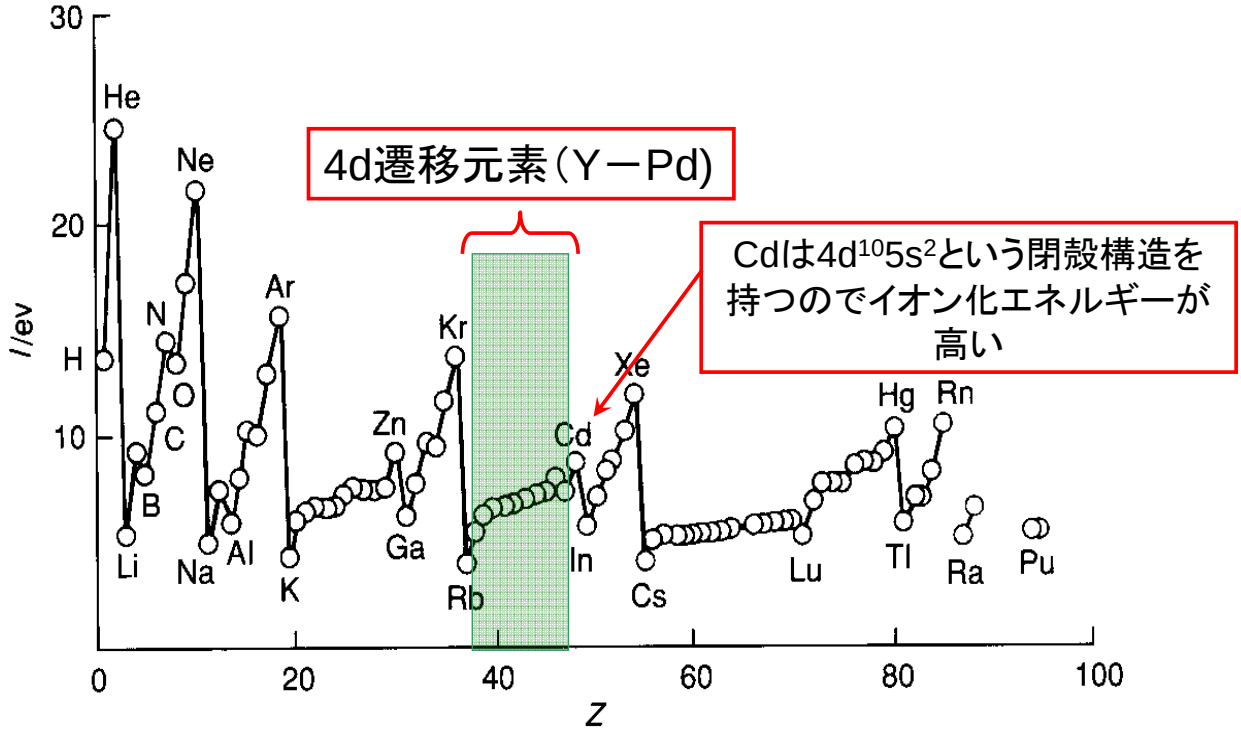


図10・22　元素の第1イオン化エネルギー．原子番号に対してプロットしたもの．

ランタニド（稀土類元素）La－Yb

原子番号	元素記号	電子配置
57	La	[Xe]$5d6s^2$
58	Ce	[Xe]$4f5d6s^2$
59	Pr	[Xe]$4f^3 6s^2$
60	Nd	[Xe]$4f^4 6s^2$
61	Pm	[Xe]$4f^5 6s^2$
62	Sm	[Xe]$4f^6 6s^2$
63	Eu	[Xe]$4f^7 6s^2$
64	Gd	[Xe]$4f^7 5d6s^2$
65	Tb	[Xe]$4f^9 6s^2$
66	Dy	[Xe]$4f^{10} 6s^2$
67	Ho	[Xe]$4f^{11} 6s^2$
68	Er	[Xe]$4f^{12} 6s^2$
69	Tm	[Xe]$4f^{13} 6s^2$
70	Yb	[Xe]$4f^{14} 6s^2$

6sオービタルが詰まった後，電子は4fオービタルに順番に入る

例外：

f^7電子配置は球対称であり，$4f^8$よりも安定になる．

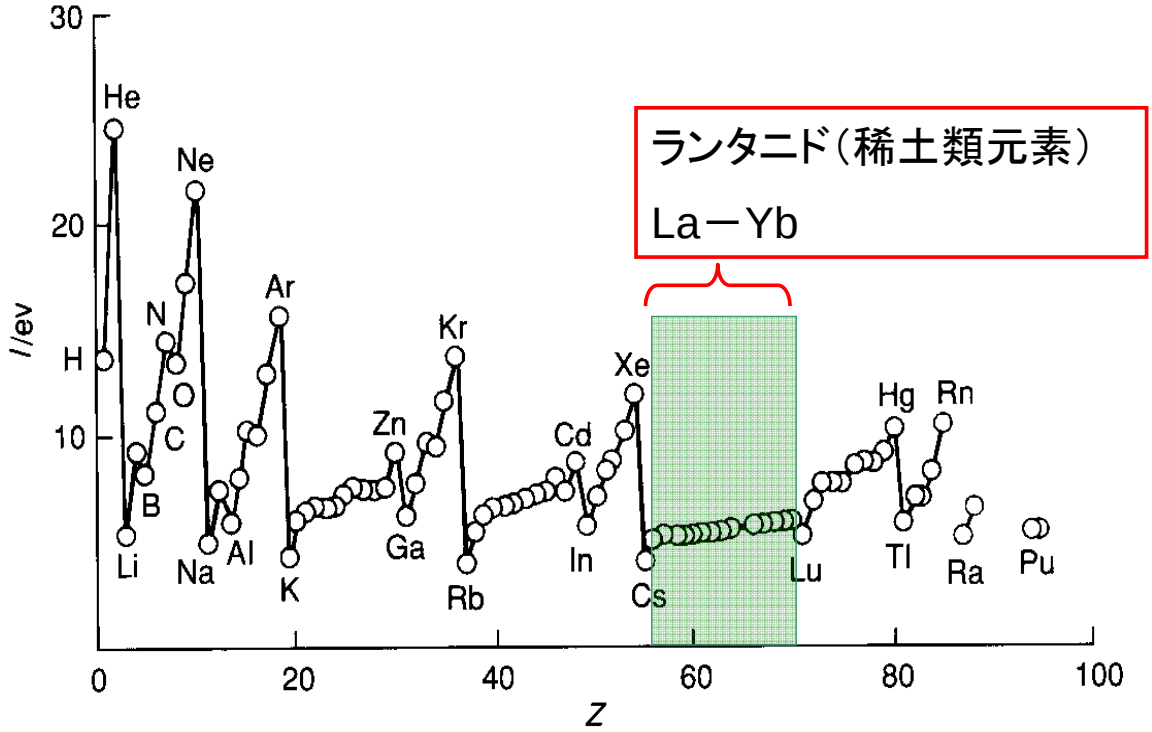


図10・22　元素の第1イオン化エネルギー．原子番号に対してプロットしたもの．

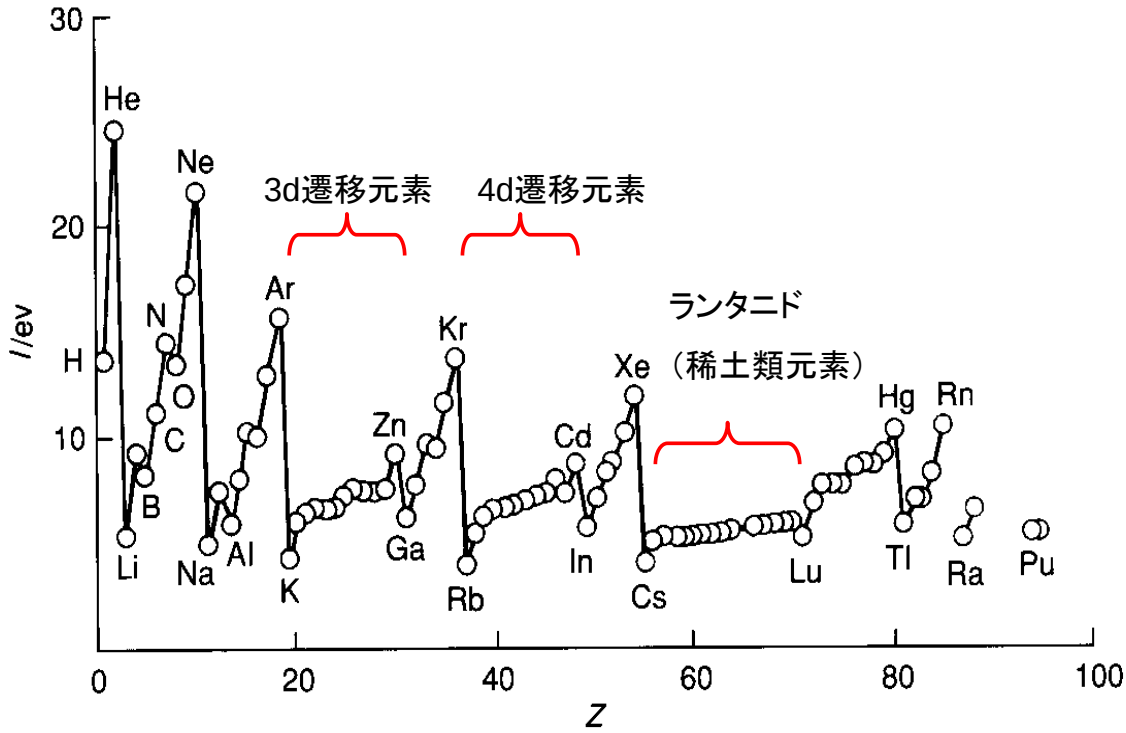


図10・22　元素の第1イオン化エネルギー．原子番号に対してプロットしたもの．

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　**$Na^{+}Cl^{-}$**

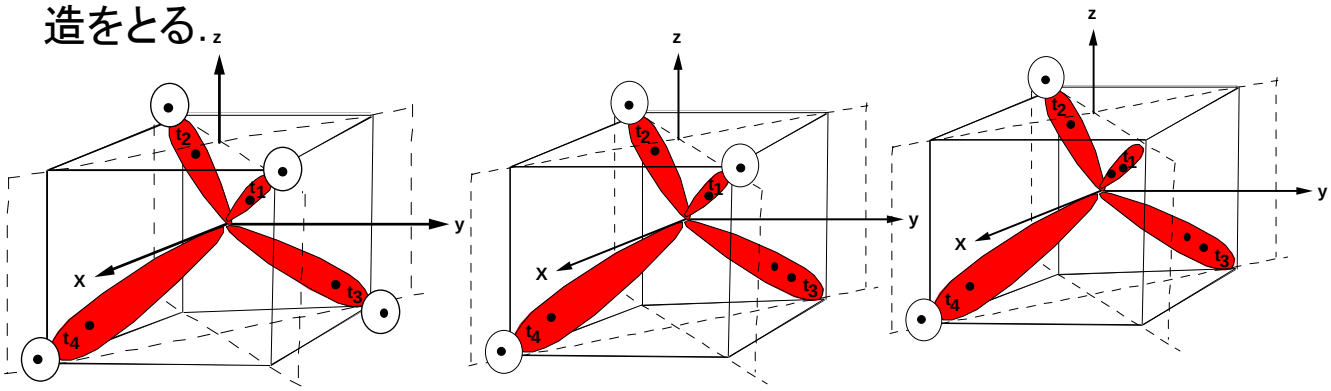
（3）配位結合　電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される結合．例：アンモニウムイオン　**NH_4^{+}　（　$H^{+} \leftarrow :NH_3$）**

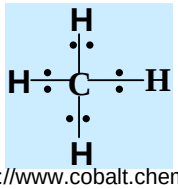
（4）金属結合　共有結合の特殊な形であり，違いは無数の原子が結合していることと，結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく自由に動ける（自由電子）という点である．

（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　**$H\text{-}O-H^{\delta+}\cdots{}^{\delta-}:OH_2$**

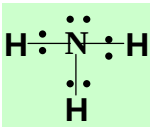
（1）共有結合

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．

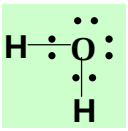




結合角
109.5°



結合角
107.5°



結合角
104.5°

http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/

11章　分子構造

化学結合の理論には，原子価結合法と分子軌道法の2つの考え方がある，

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

(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，互いに相互作用をおよぼしていると考える．**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．

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．

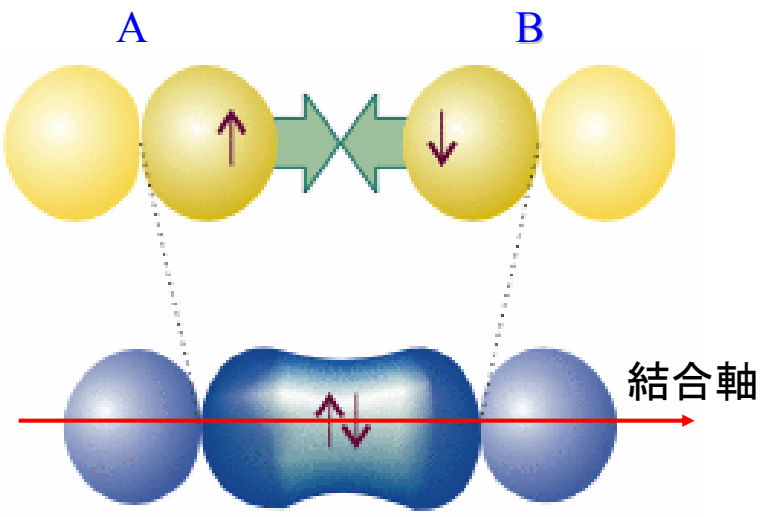


図11・3　同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって，σ結合が形成される．

381

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，．．．と呼ぶのと対応している（分子オービタルの場合はギリシャ文字σ，π，δ．．．で表わす）．

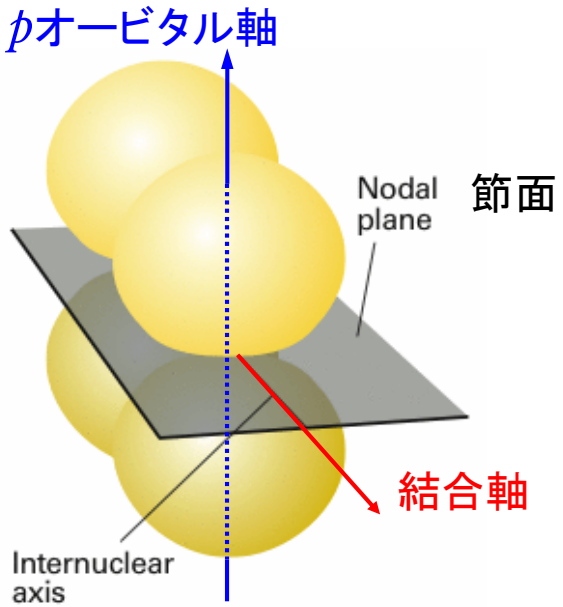
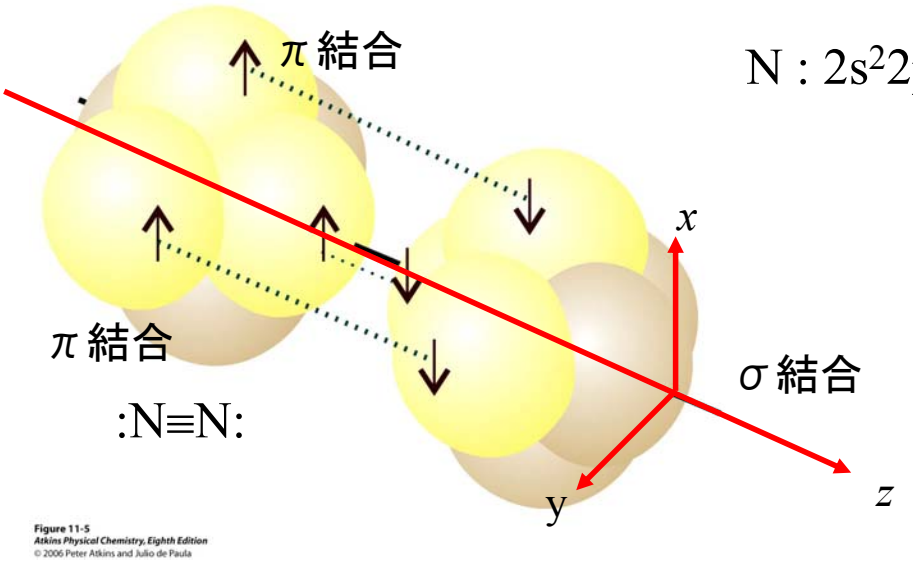


図11・4　結合軸に垂直な軸を持つpオービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によってπ結合ができる．

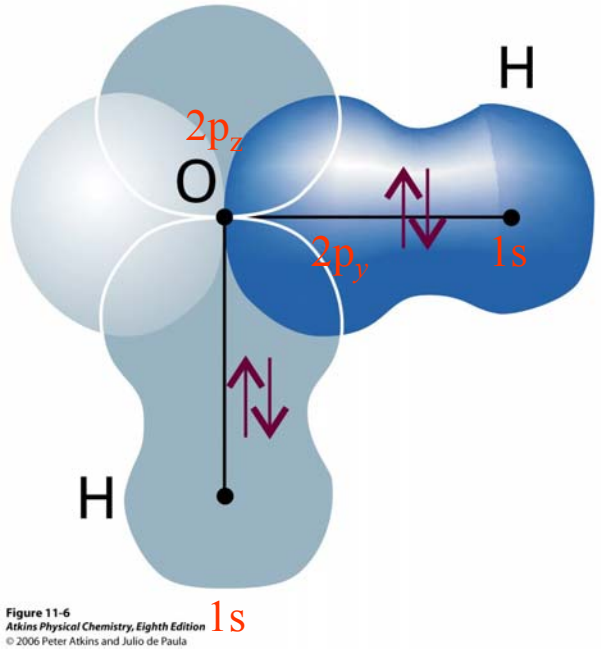
VB法の特徴は，電子がスピン対を形成することと，それによって，核間領域に電子密度の蓄積が起こることである．



N : $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

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



O : $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

H : $1s^1$

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．

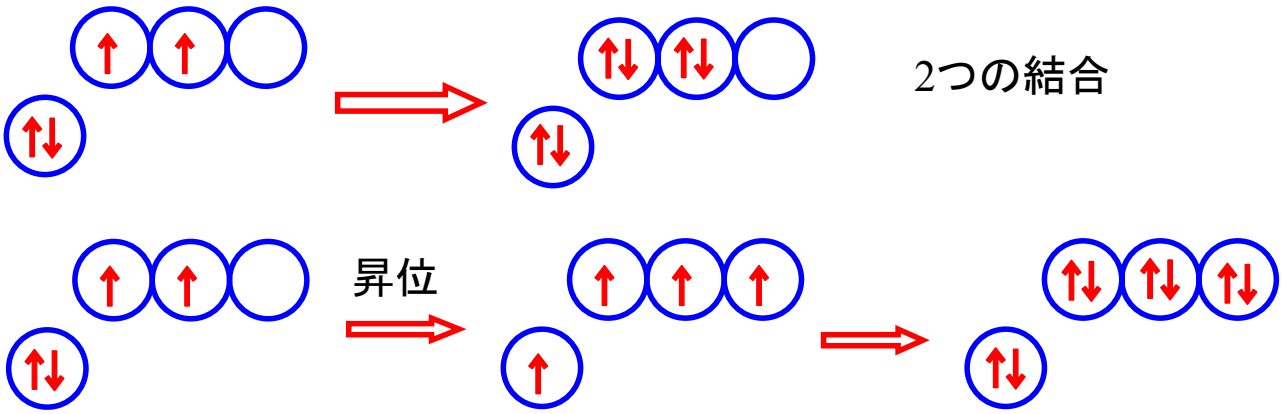
しかし，実際の結合角は105°である．

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．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．

(a)昇位

例：炭素原子　C : $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

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．



4つの結合

(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．

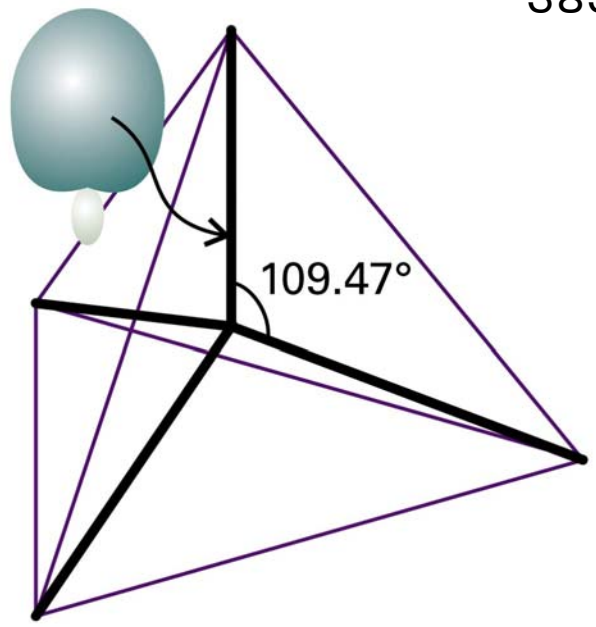
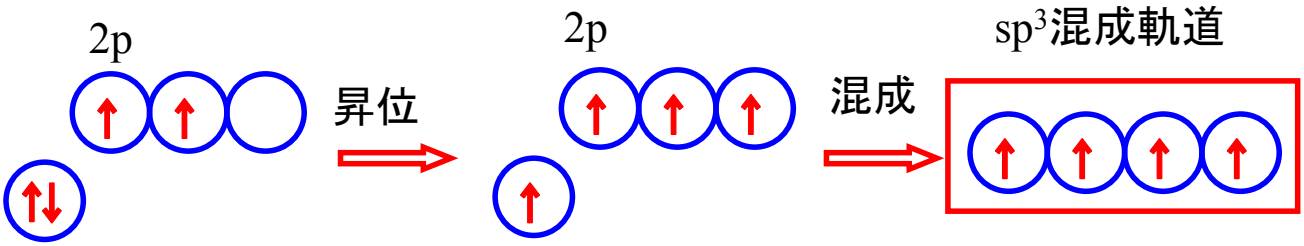


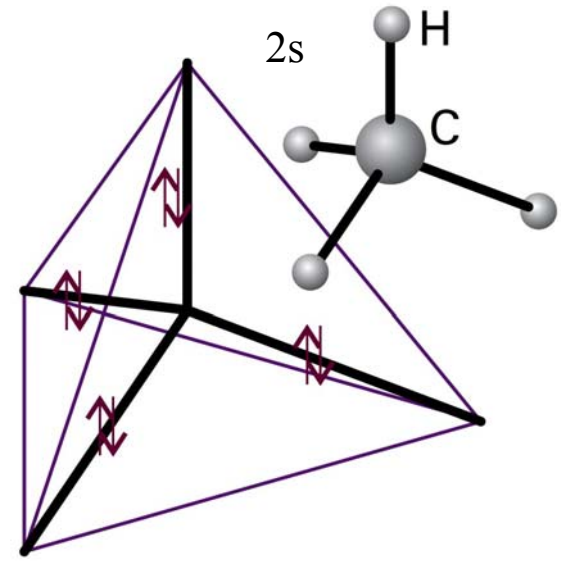
Figure 11-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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sp^3オービタル．

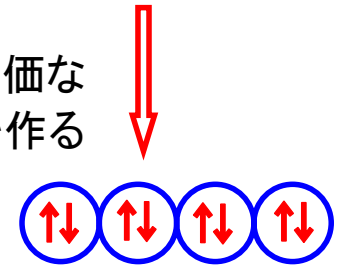
EX

sp^3混成





4つの等価な
結合を作る

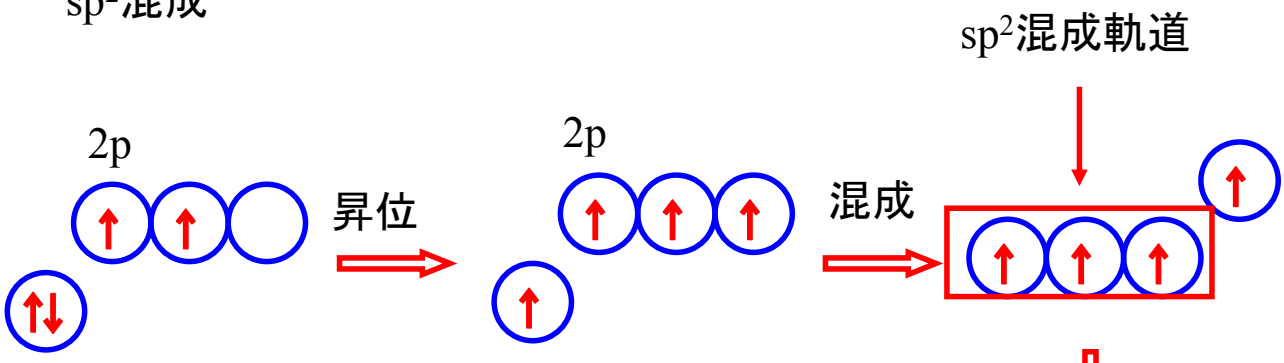


メタン

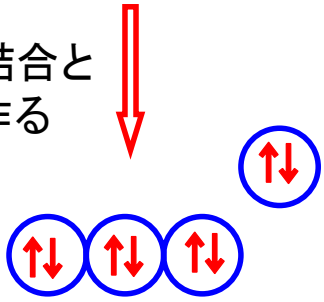
Figure 11-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

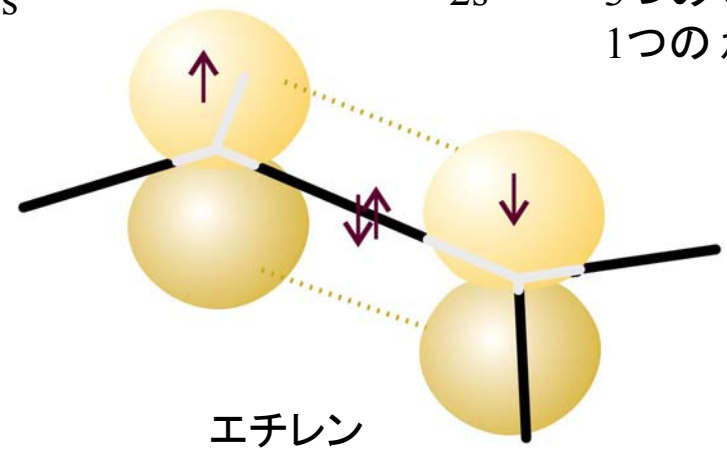
384

sp^2混成



3つの等価なσ結合と
1つのπ軌道を作る





エチレン

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

sp^2混成

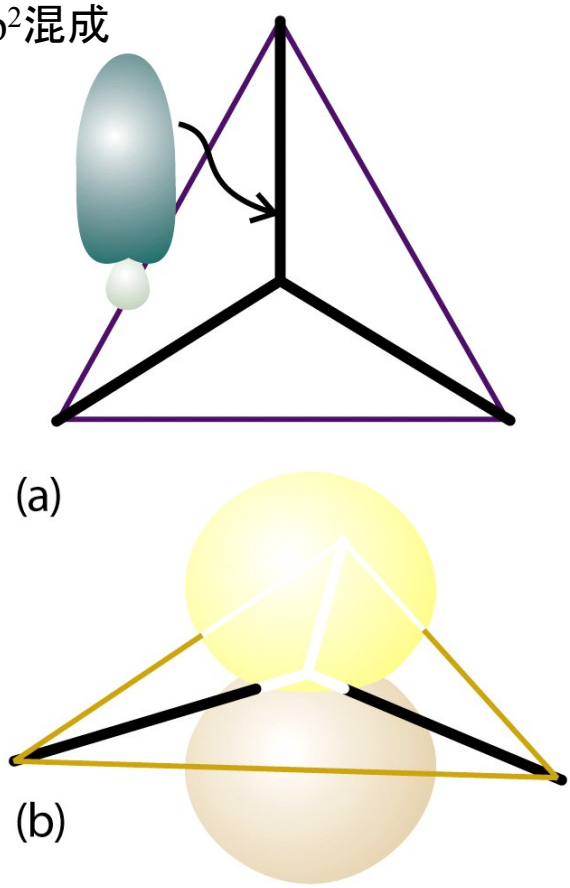


Figure 11-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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．

sp混成

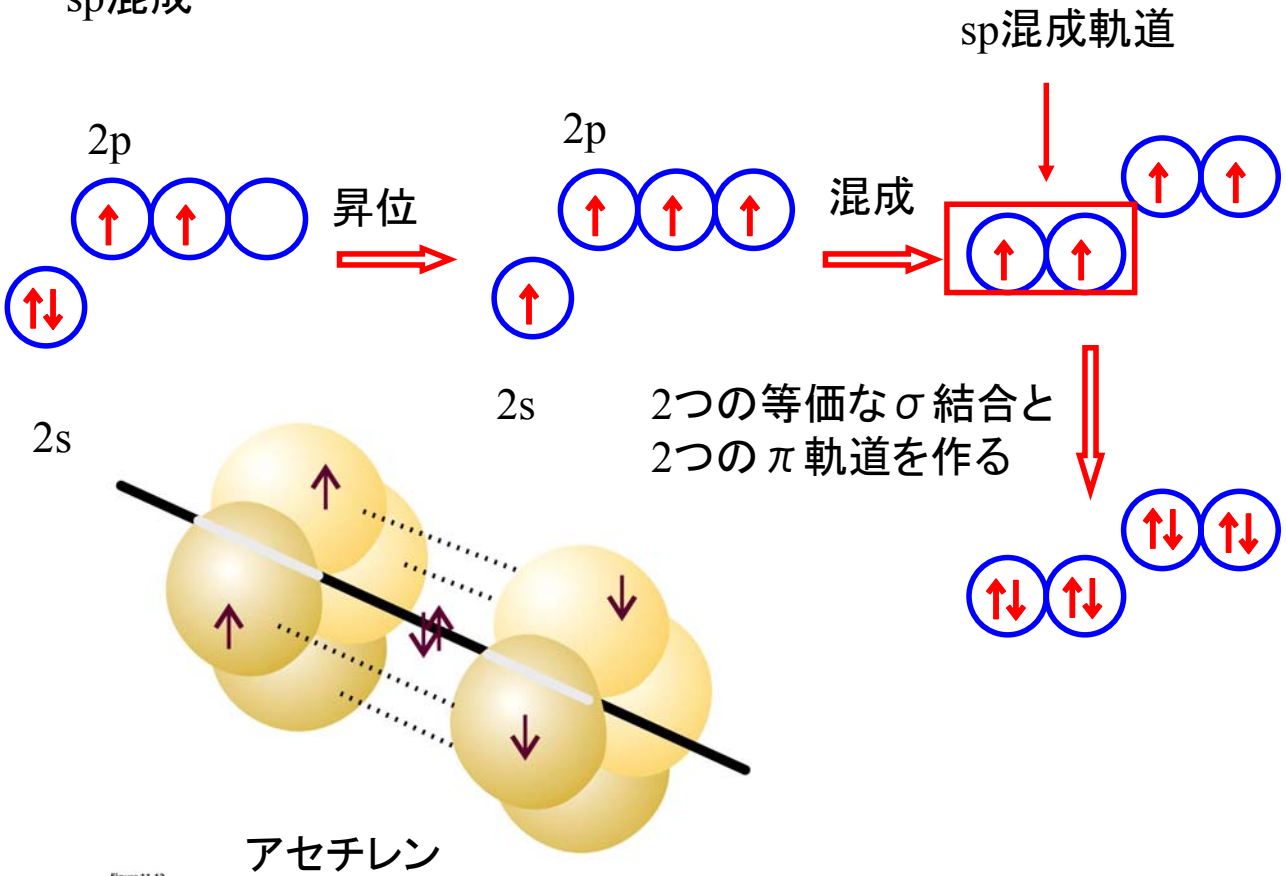
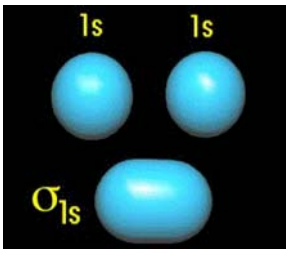
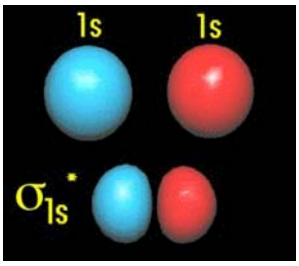


Figure 11-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

(2)分子軌道法(Molecular Orbital Theory)

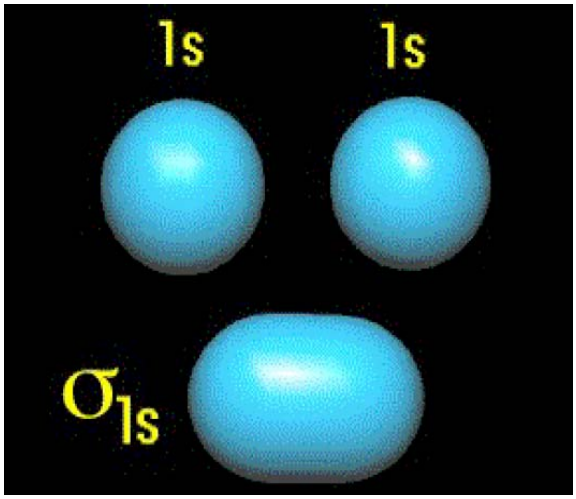
MO法においては，電子は特定の結合に局在しているのではなく，分子全体にわたって拡がっているとして取り扱う.

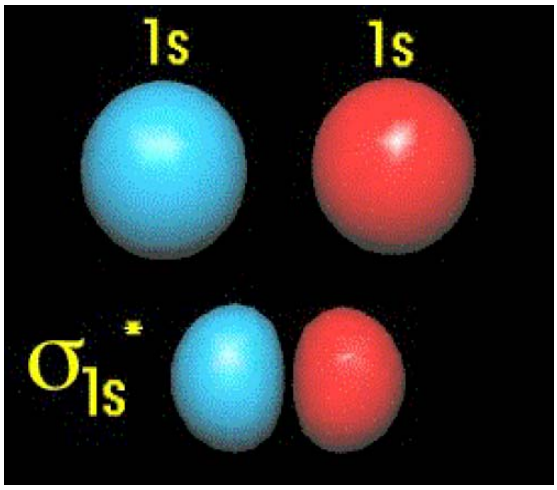




VB法の考え方は，有機化学になじみ深い化学構造式に類似しているところから，有機化学に多く取り入れられるようになった．しかし，コンピュータを用いてエネルギー計算をしたり，最安定構造を決定する場合，VB法はMO法よりもかなり複雑であるため，MO法が多く利用されている.

MO法による水素分子の表し方



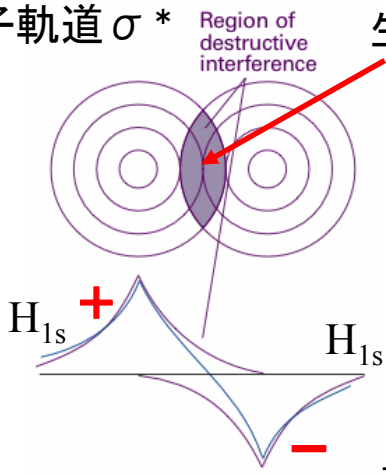


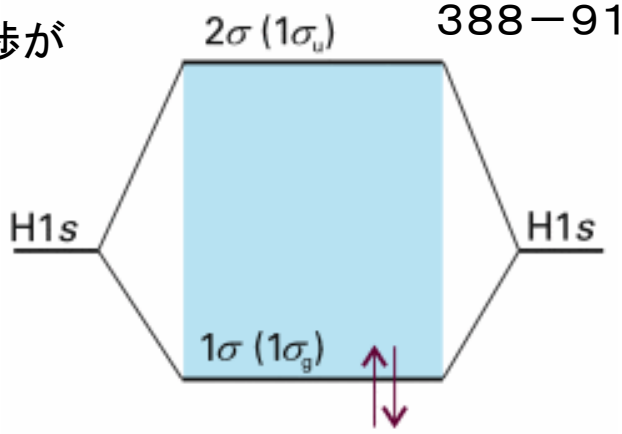
$$\Psi_{+}(1) = 1s_{\mathrm{A}}(1) + 1s_{\mathrm{B}}(1)$$

$$\Psi_{-}(1) = 1s_{A}(1) - 1s_{\mathrm{B}}(1)$$

反結合性
分子軌道σ＊

弱めあう干渉が
生じる領域

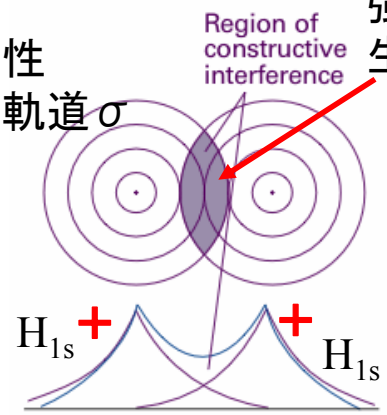




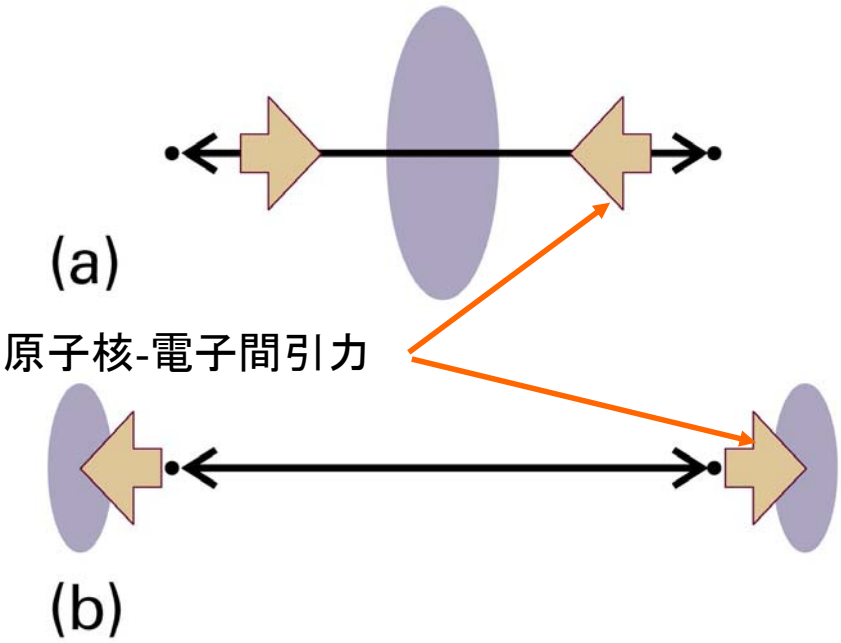
H1sオービタルの重なりから作られた分子オービタル

結合性
分子軌道σ

強めあう干渉が
生じる領域



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．



強め合う相互作用領域

弱め合う相互作用領域

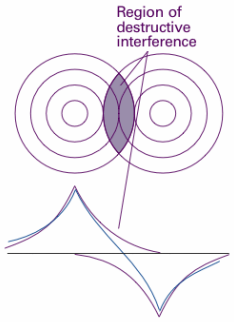
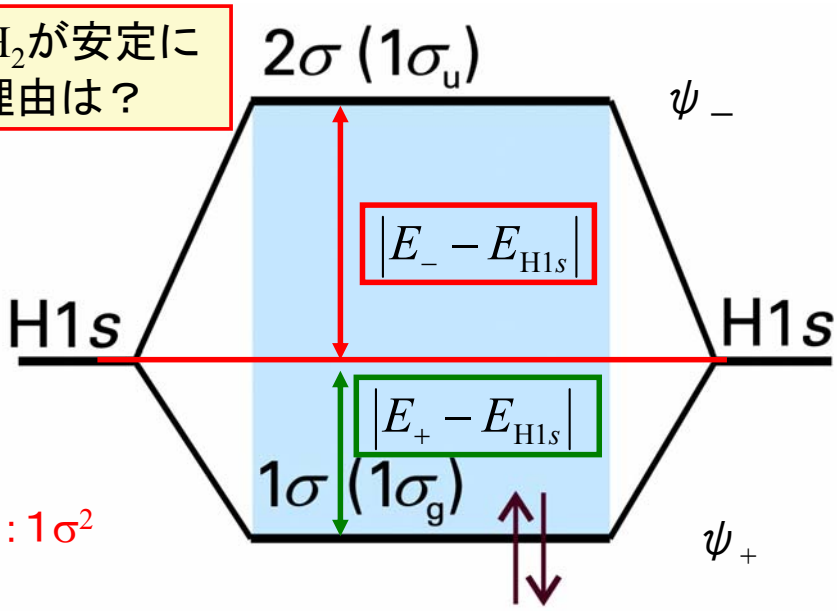


Figure 11-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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H_2が安定に存在する理由は？

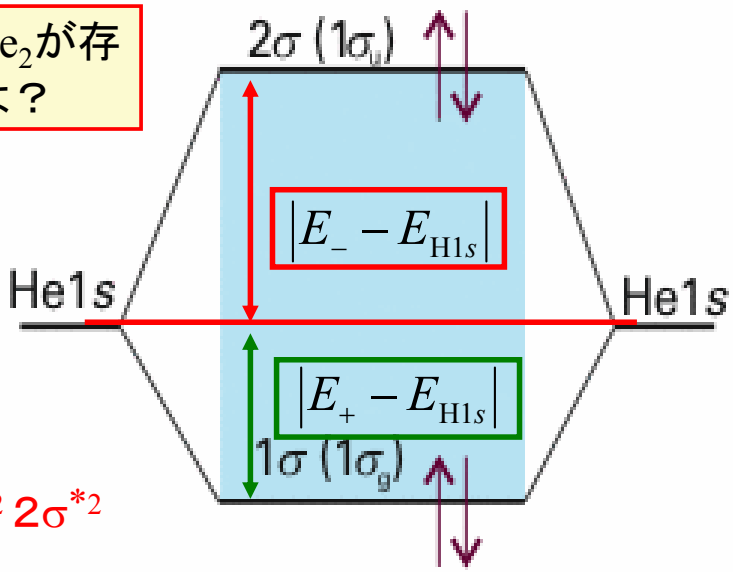


基底状態：$1\sigma^2$

$E_+ - E_{\mathrm{H1}s} < 0$ 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He_2が存在しない理由は？



基底状態：$1\sigma^2\,2\sigma^{*2}$

$$\boxed{|E_- - E_{\mathrm{H1}s}| > |E_+ - E_{\mathrm{H1}s}|}$$

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．

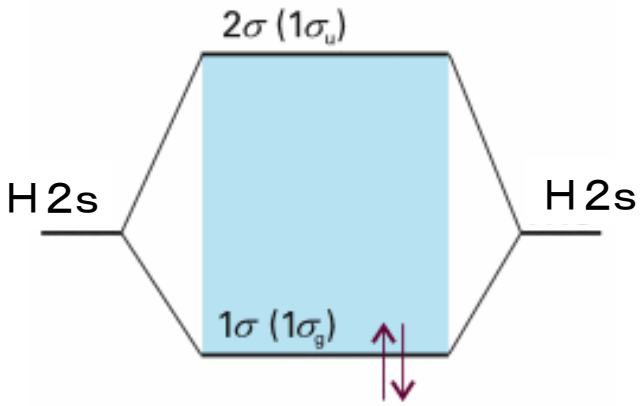
結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ﾍﾞﾝｾﾞﾝ)	1.5	140

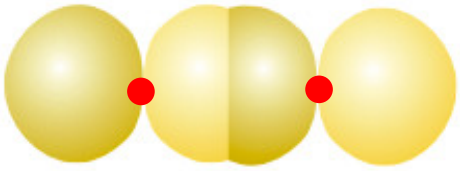
○周期表第2周期の二原子分子

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．

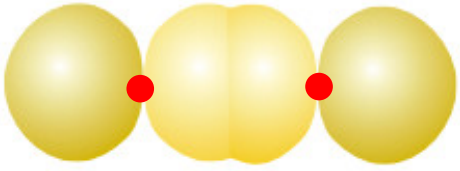
エネルギーの異なる2sと$2p_z$を別々に取り扱うことができる．

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





4σ (2σu) Ungerade（反対称）



3σ (2σg) Gerade（対称）

(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．

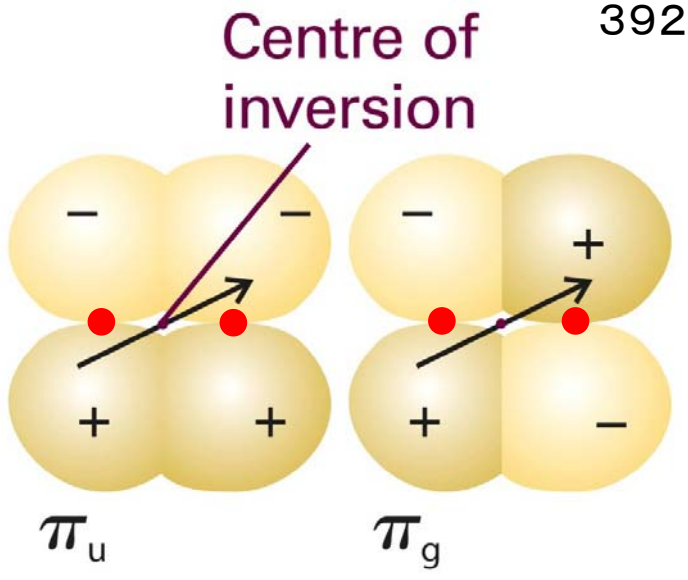


Figure 11-27
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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．

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

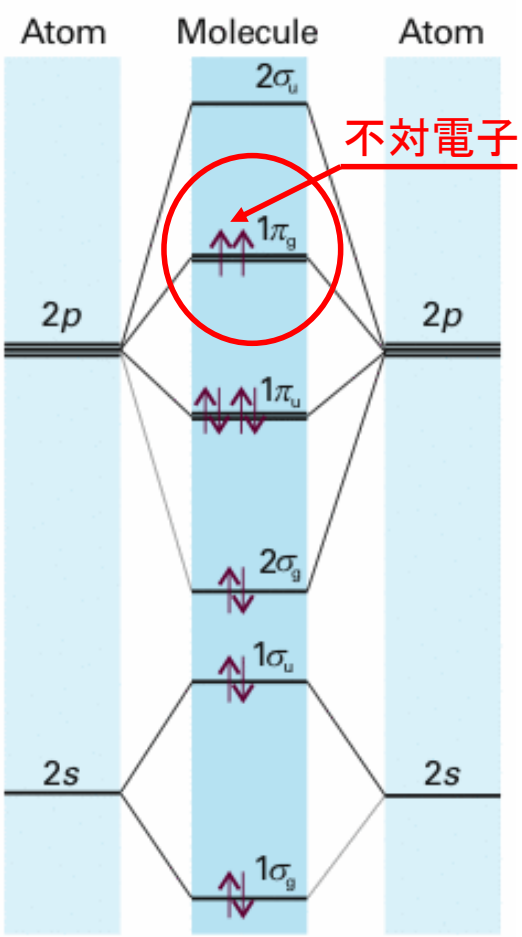


図11・31　等核二原子分子O_2の分子オービタルエネルギー準位図

この準位図は，O_2とN_2に対して当てはまる．O_2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N_2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．

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

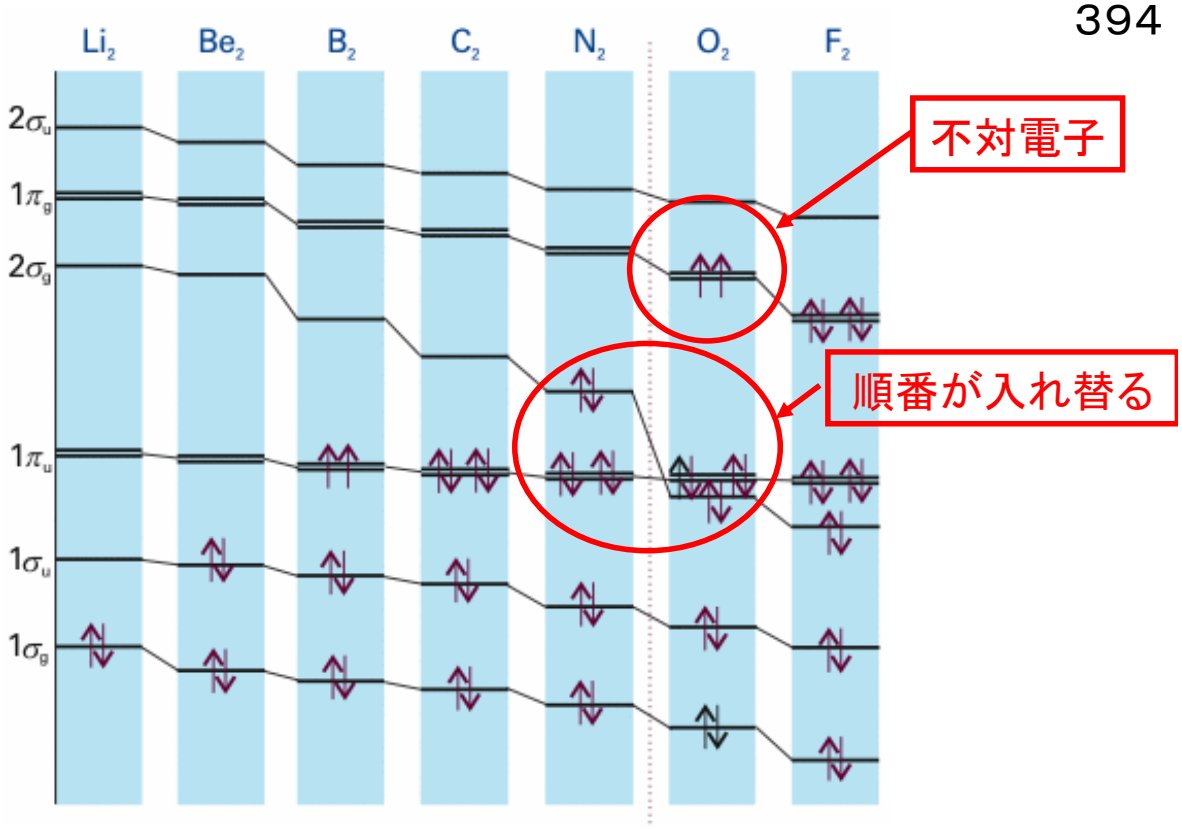


図11・32　周期表第2周期元素の等核二原子分子のオービタルエネルギーの変化

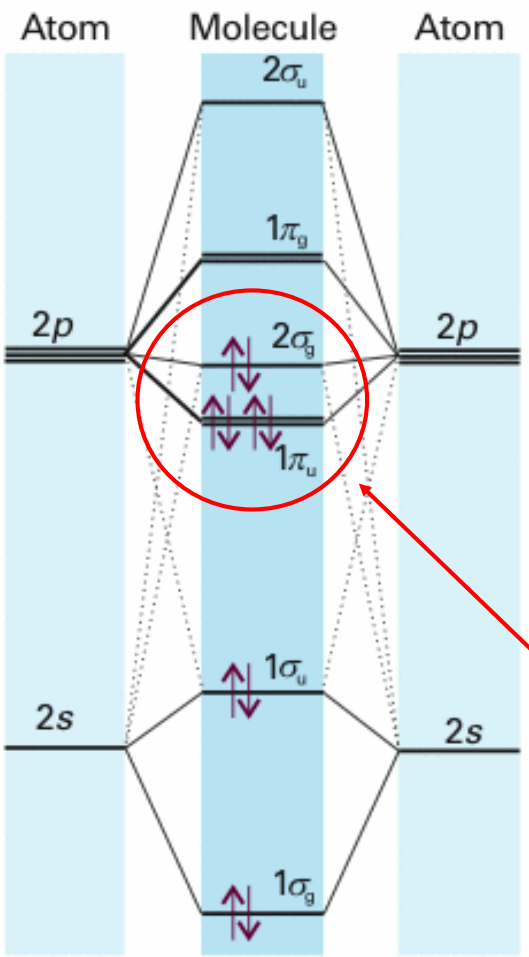


図11・33　第2周期のN_2までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図　電子配置はN_2の場合を示してある.

基底状態の電子配置は

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

である.

$n=8$, $n^*=2$であるから,

結合次数　$b=(8-2)/2=3$

であり, 三重結合となる.

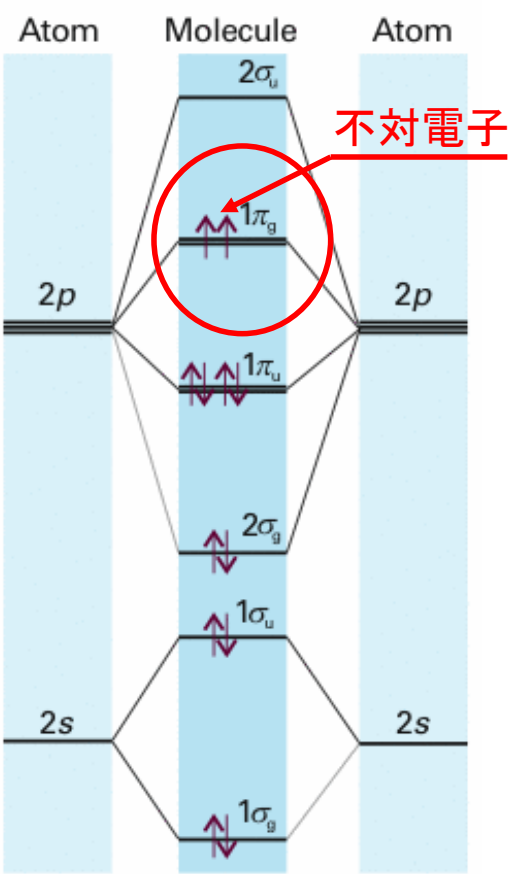


図11・31　等核二原子分子O_2の分子オービタルエネルギー準位図

基底状態の電子配置は

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，

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_2分子は常磁性である．そのために，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

N_2^+と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．

N_2 : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$　b=(8-2)/2=3

N_2^+ : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^1$　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，N_2で945kJmol^{-1}，N_2^+では842kJmol^{-1}であり，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

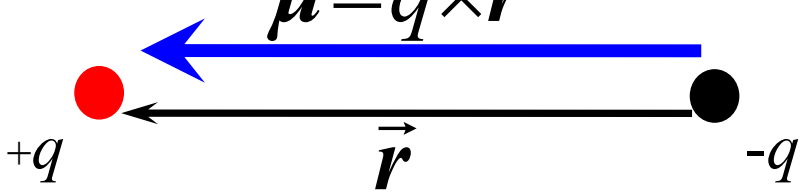
異核二原子分子では，共有結合における電子分布は，対等に分配されない．そのため，極性結合ができる．

例：HF　　$H^{\delta+}—F^{\delta-}$

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±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。

$$\vec{\mu} = q \times \vec{r}$$



(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	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　$A^{\delta+}B^{\delta-}$	$\lvert c_A \rvert^2$ <	$\lvert c_B \rvert^2$

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．

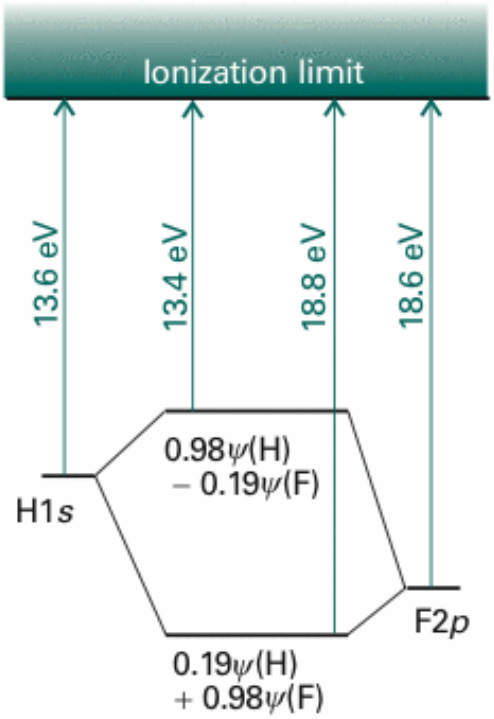
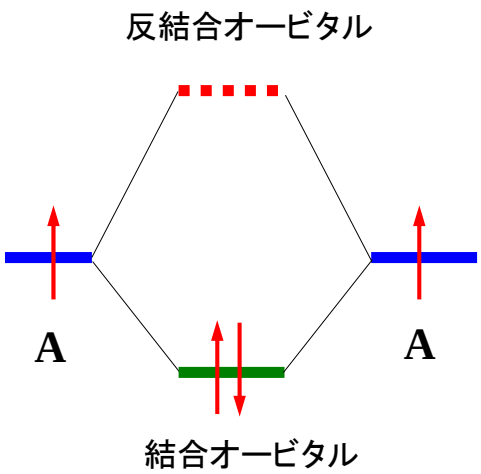


図11・36　H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と，この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位．

等核二原子分子

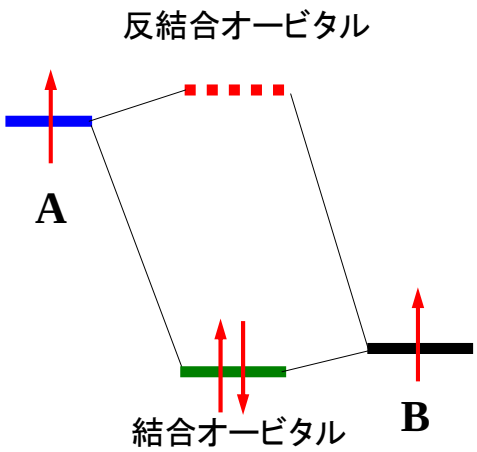


A:A

共有結合

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



A^+ B^{--}

イオン結合

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

398

(b) 電気陰性度

(1) ポーリングの電気陰性度　χ_P

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

ここで，Dは結合解離エネルギーである．

元素名	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

(2) マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \tfrac{1}{2}\left(I + E_{ca}\right)$$

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

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

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=3.336×10^{-30} 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．

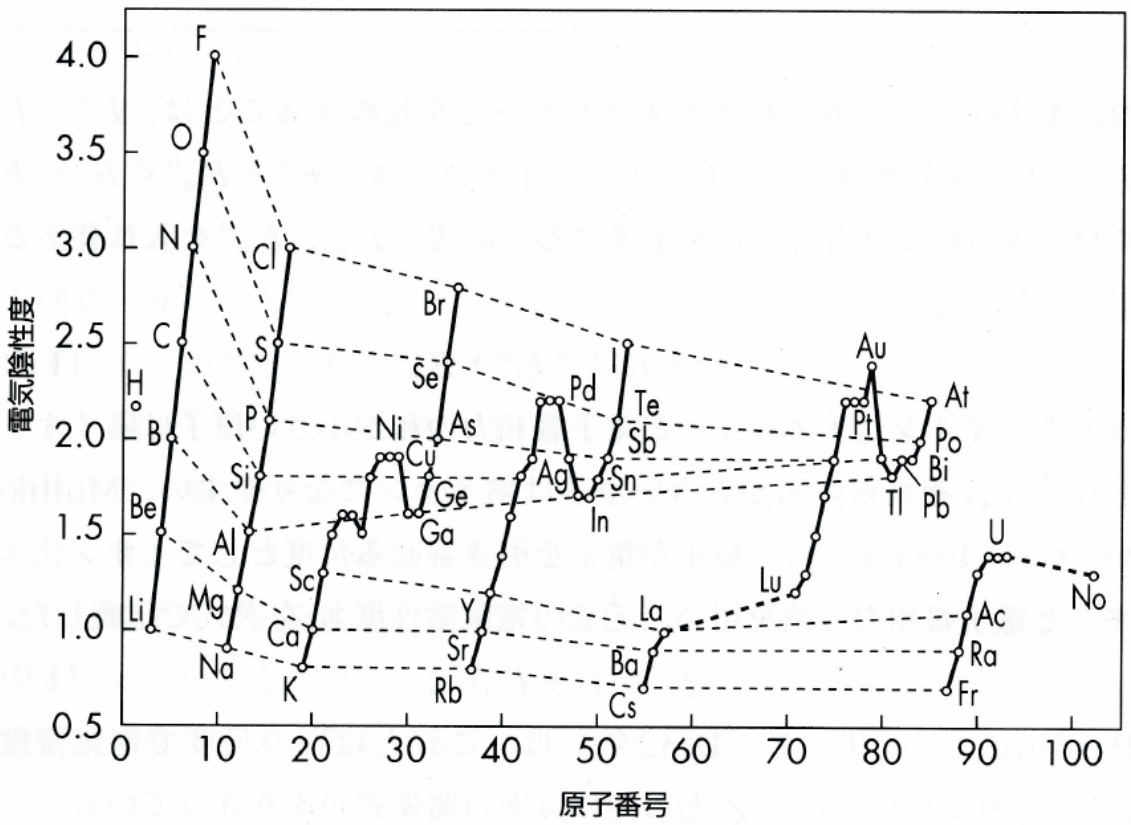
Table 11.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

大 →

H							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*			

大 ↑

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.

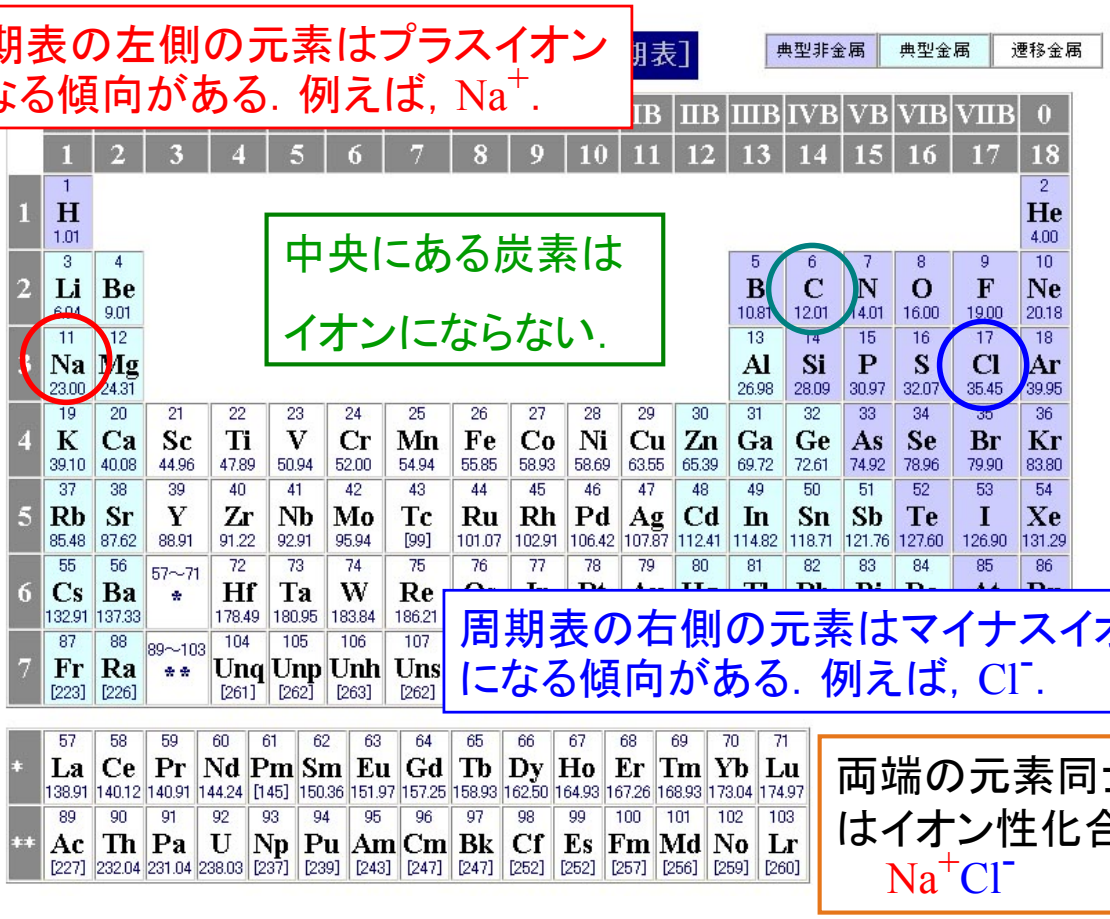
（2）イオン結合

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．

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^+．



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^-．

両端の元素同士はイオン性化合物 Na^+Cl^-

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 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．

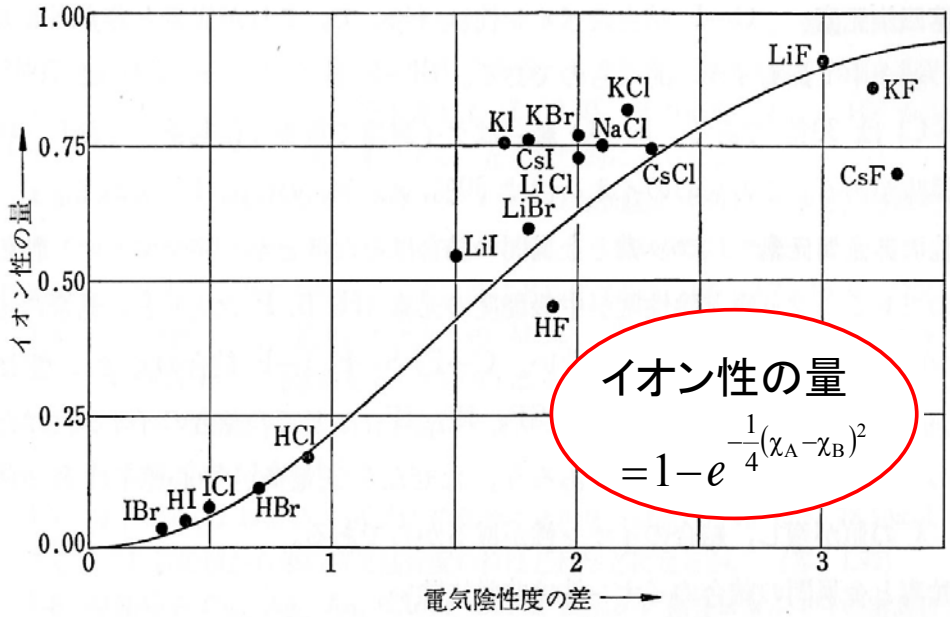
$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

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

$x_A - x_B$	イオン性の量	$x_A - x_B$	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



イオン性の量

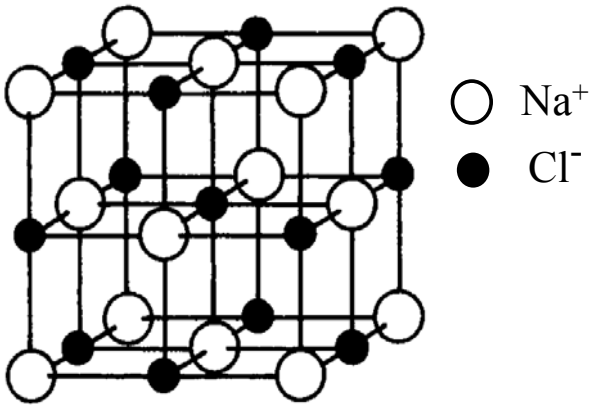
$$=1-e^{-\frac{1}{4}(\chi_A-\chi_B)^2}$$

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．

クーロン力には方向性がないので，Cl^-はNa^+のまわりに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

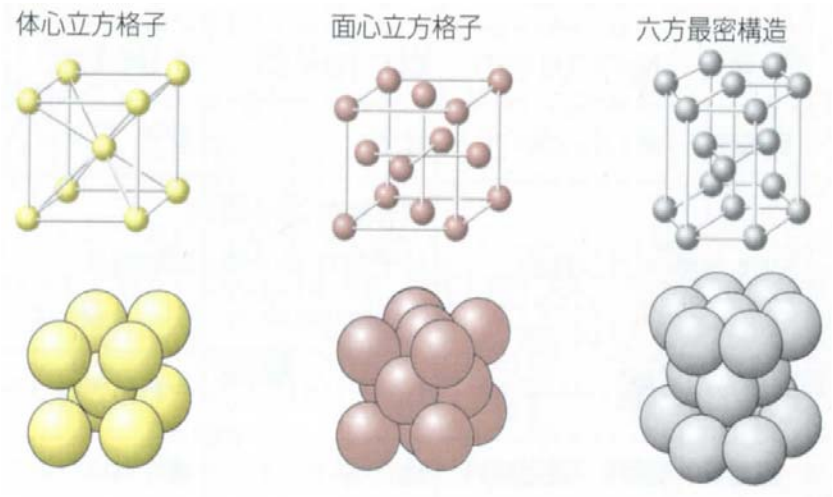
金属の構造には，

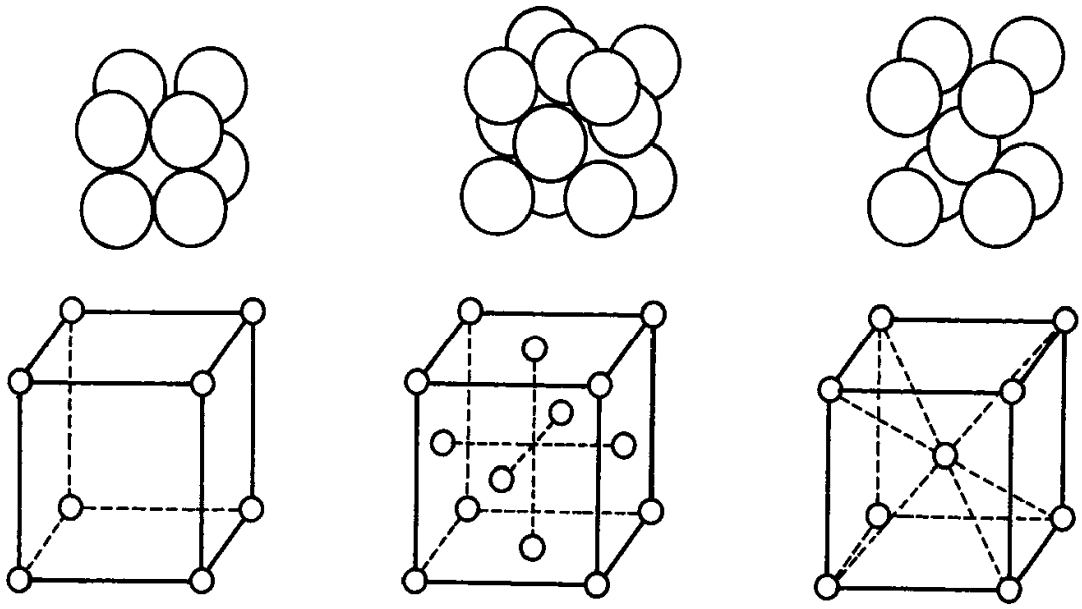
（1）立方最密充填（ccp : cubic close-packed）

（2）六方最密充填（hcp : hexagonal close-packed）

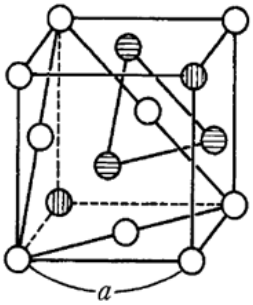
（3）体心立方（bcp : body centered packed）

などがある．

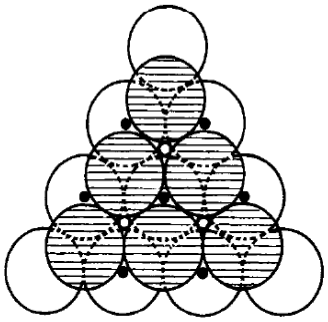




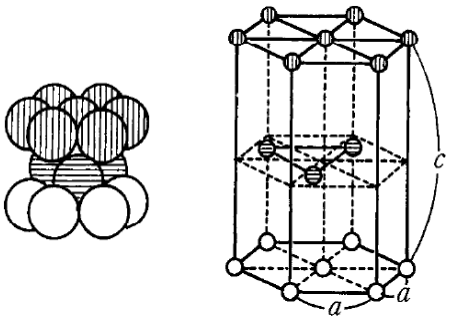
（a）単純立方格子　（b）面心立方格子　（c）体心立方格子



種々の立方格子　（立方最密充填と同じ）

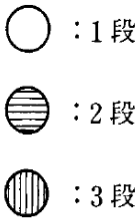


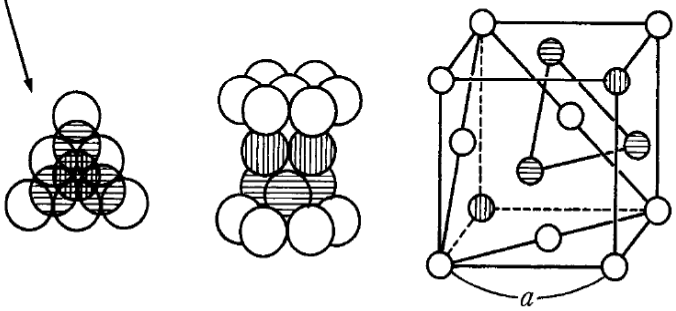
(a)



(b) 六方最密充填(3段目が●の上にきた場合)　(A,B,A,B,...)

どちらの場合も充填率74.1%

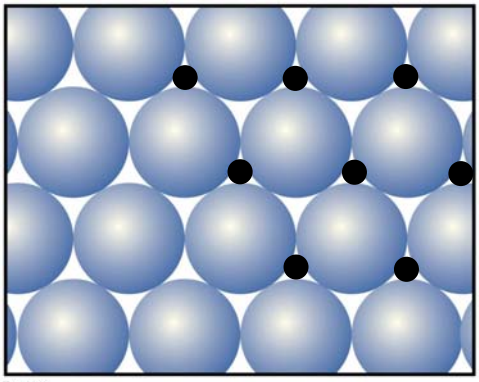




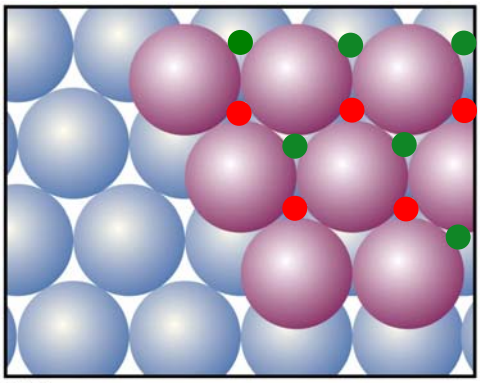
(c) 立方最密充填(3段目が○の上にきた場合)

(A,B,C,A,B,C,...)

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)

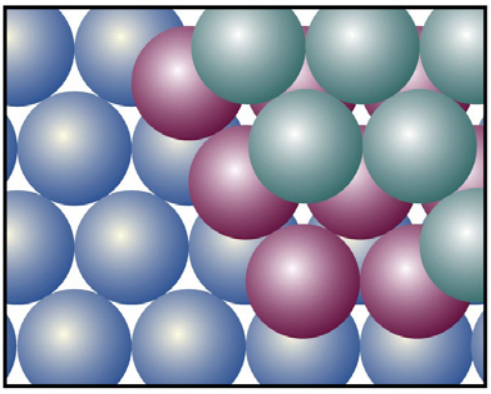


最密充填球第1層A



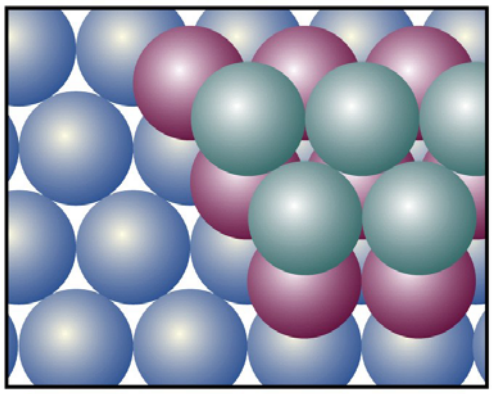
最密充填球第2層AB

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.



(a) 最密充填球第3層ABA

●●



(b) 最密充填球第3層ABC

●●

Figure 20-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

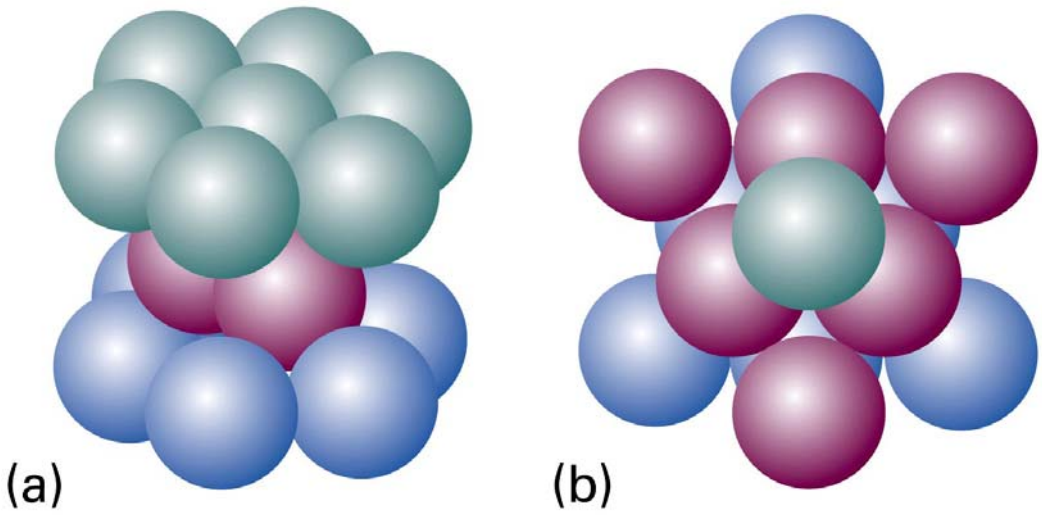
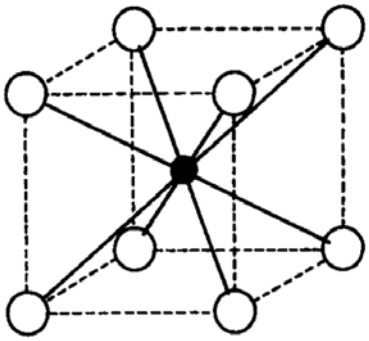


Figure 20-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

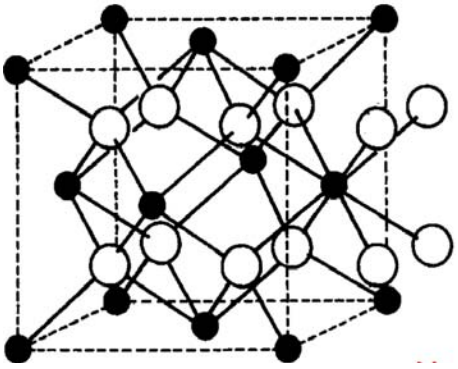
図20・35
(a)ABAパターン．六方対称を持つ．ABAパターンを繰り返すとABABABAB・・・の層構造ができる(六方最密充填，hcp)．
(b)ABCパターン．立方対称を持つ．ABCパターンを繰り返すとABCABCABC・・・の層構造ができる(立方最密充填，cpc)．

その他の主なイオン結晶とその結晶格子



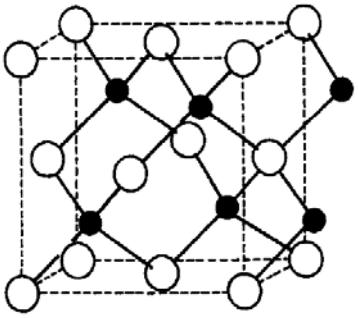
CsCl：塩化セシウム型
●：Cs ○：Cl

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(CaF_2)型
● ：Ca ○：F

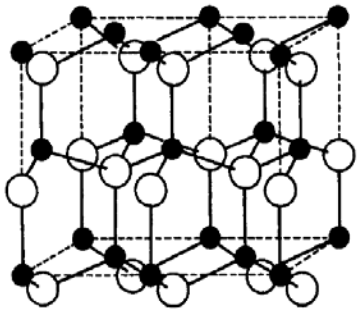
Caは8配位であり面心立方格子を形成する．Fは，その中にできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である．



せん亜鉛砿(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Cに代えるとダイヤモンド構造になる.



ウルツ砿(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.

６月５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.