

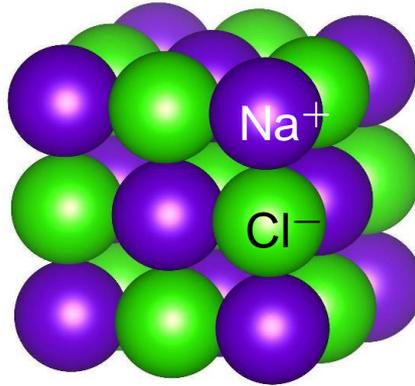
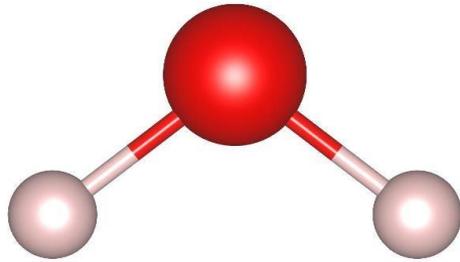
# 一般化学

- Chemistry -

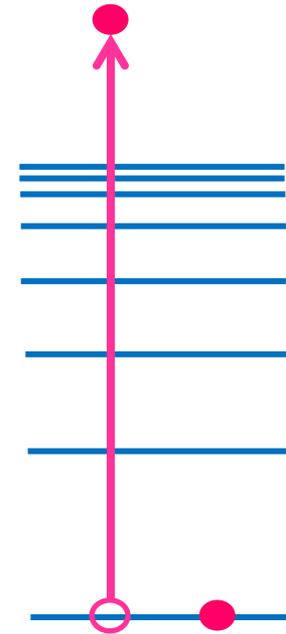
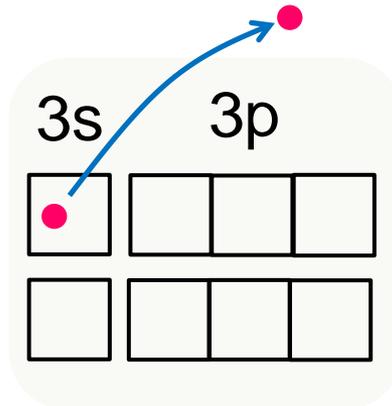
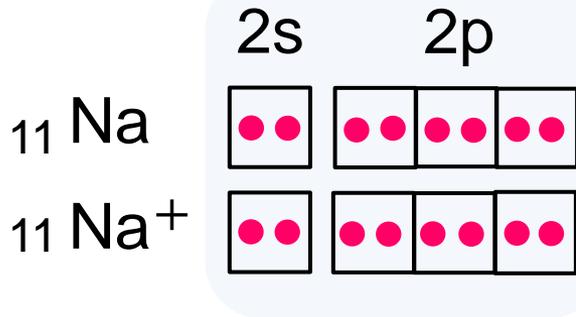
## 第5回 原子間結合則と分子構造

東京工業大学 元素戦略研究センター  
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所  
山浦淳一

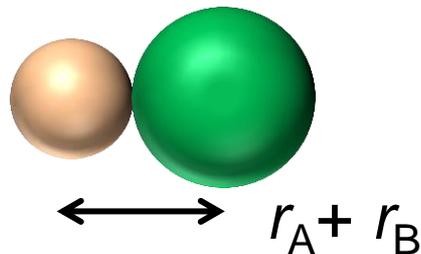
# 前回の重要ポイント



イオン結合と共有結合  
の基本を学ぶ

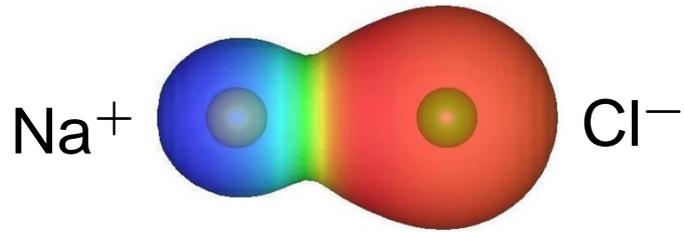


イオン化エネルギー  
の周期性を学ぶ

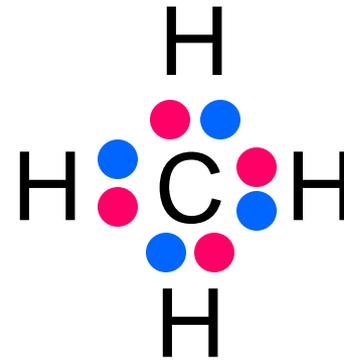


イオンの電子配置と  
イオン半径の周期性  
を学ぶ

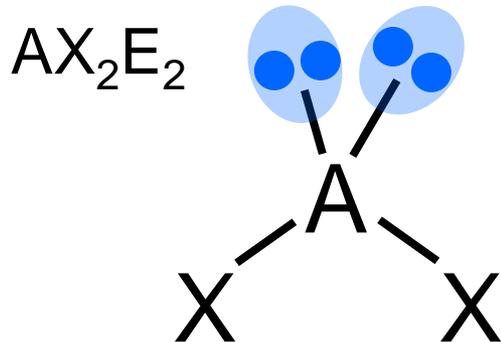
# 本日の要点と目標



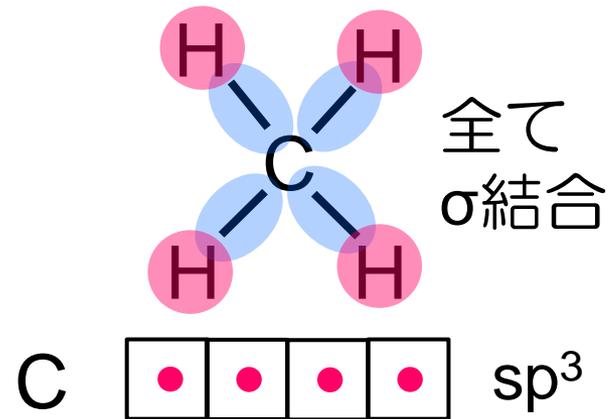
NaCl (イオン性80%)  
イオン結合と共有結合の  
違いの起源を知る



ルイス構造から原子間結合  
の古典的理解を習得する



VSEPR則から分子の立体構造を  
推定できるようにする

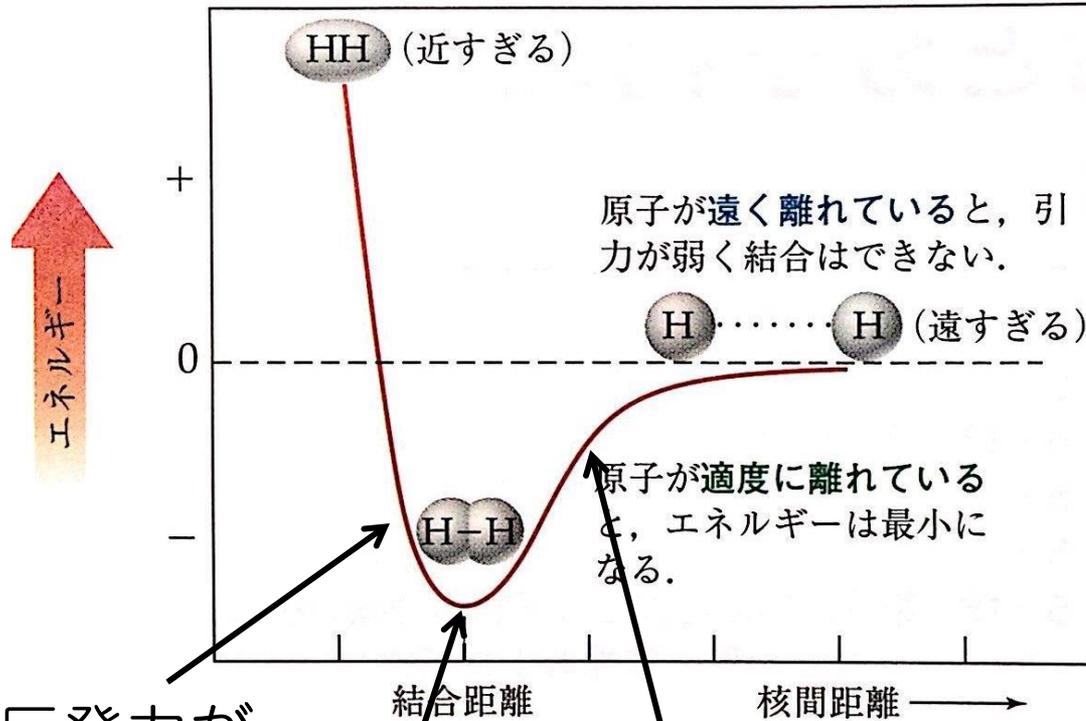


混成軌道の基本的概念を  
理解しておく

# 共有結合と分子

教科書5.1

原子が近づきすぎると強い反発が起こる。



反発力が  
勝り始める

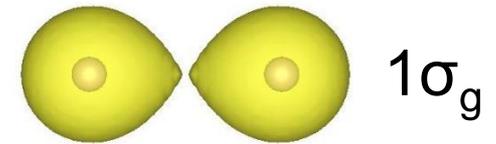
“引力”と反発力  
がバランスする

原子が適度に離れている  
と、エネルギーは最小に  
なる。

“引力”が  
効き始める

\*電子共有のイメージは正しくない  
電子軌道の安定化が結合(“引力”)の主な起源

電子密度(結合性軌道)



2 Å



0.74 Å

\*教科書はSI単位でpmだが、  
現場ではほとんどÅ単位が  
使われている

# 構造式

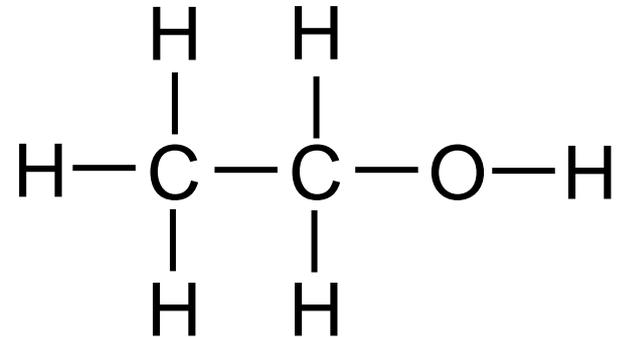
エタノール分子を表す手法をみてみましょう



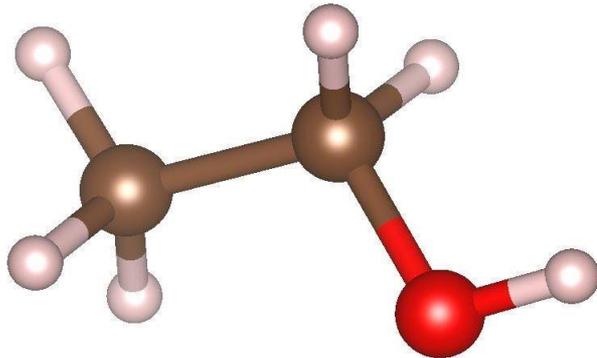
分子式



示性式



構造式



分子構造 (ball&stick表現)

\*フリーソフトVESTAを使用

E. 3次元図で各原子の結合数  
角度, 距離等を見てみましょう

\*組成式は化学反応の表現で  
用いる元素数の表現

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 等

# 共有結合の強さ

教科書5.2「気体状態で～入れておこう。」  
まで読んでみよう

教科書 表5.1 結合解離エネルギー

H—H	436 <sup>†1</sup>	C—H	410	N—H	390	O—H	460	F—F	159 <sup>†1</sup>
H—C	410	C—C	350	N—C	300	O—C	350	Cl—Cl	243 <sup>†1</sup>
H—F	570 <sup>†1</sup>	C—F	450	N—F	270	O—F	180	Br—Br	193 <sup>†1</sup>
H—Cl	432 <sup>†1</sup>	C—Cl	330	N—Cl	200	O—Cl	200	I—I	151 <sup>†1</sup>
H—Br	366 <sup>†1</sup>	C—Br	270	N—Br	240	O—Br	210	S—F	310
H—I	298 <sup>†1</sup>	C—I	240	N—I	—	O—I	220	S—Cl	250
H—N	390	C—N	300	N—N	240	O—N	200	S—Br	210
H—O	460	C—O	350	N—O	200	O—O	180	S—S	225
H—S	340	C—S	260	N—S	—	O—S	—		
多重結合 <sup>†2</sup>									
C=C	728	C≡C	965	C=O	732	O=O	498 <sup>†1</sup>	N≡N	945 <sup>†1</sup>

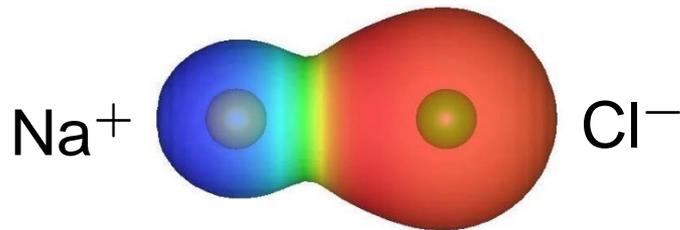
Q. 気づくことは？

# イオン結合～共有結合

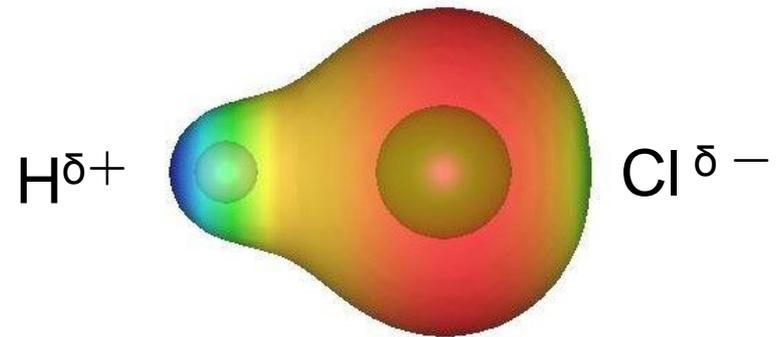
教科書5.4

結合のイオン性～共有性かはこの後の電気陰性度で決まる。  
同一原子同士は共有結合だが、100%のイオン結合は少ない。

静電ポテンシャル図

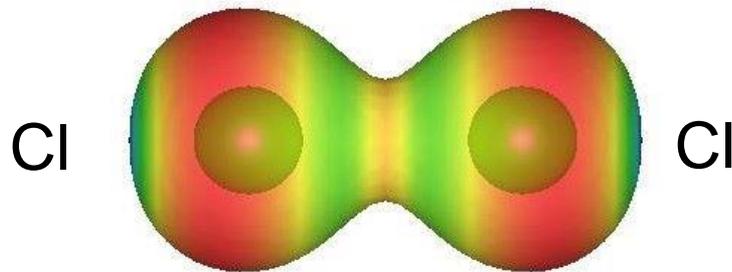


NaCl (イオン性80%)



HCl (イオン性17%)

極性的ともいう



Cl<sub>2</sub> (イオン性0%)

\*上記は0.1-0.01 e/Å<sup>3</sup> 等電子面  
赤味が強いほうが+電荷大

E. 3次元図で各分子の様子を  
見てみましょう

Note 7

# 電気陰性度(Electron negativity) 教科書5.4

H								He	単位 (eV)
3.06								5.50	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.6		
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36		
0.93	1.31	1.61	1.9	2.19	2.58	3.16			
K	Ca								
1.03	1.3								
0.82	1.00								

Q. 気づくことは?

キーワード

電気陰性度: 化合物中原子が電子を引き付ける力

マリケンの定義  $\chi_M = (I + E_a)/2$ , ポーリングの値  $\chi_P = 1.35\sqrt{\chi_M - 1.37}$

イオン化エネルギーと電子親和力が大きい原子は  
電子を失うより獲得しやすい

# 電気陰性度(Electron negativity) 教科書5.4 ~5.4

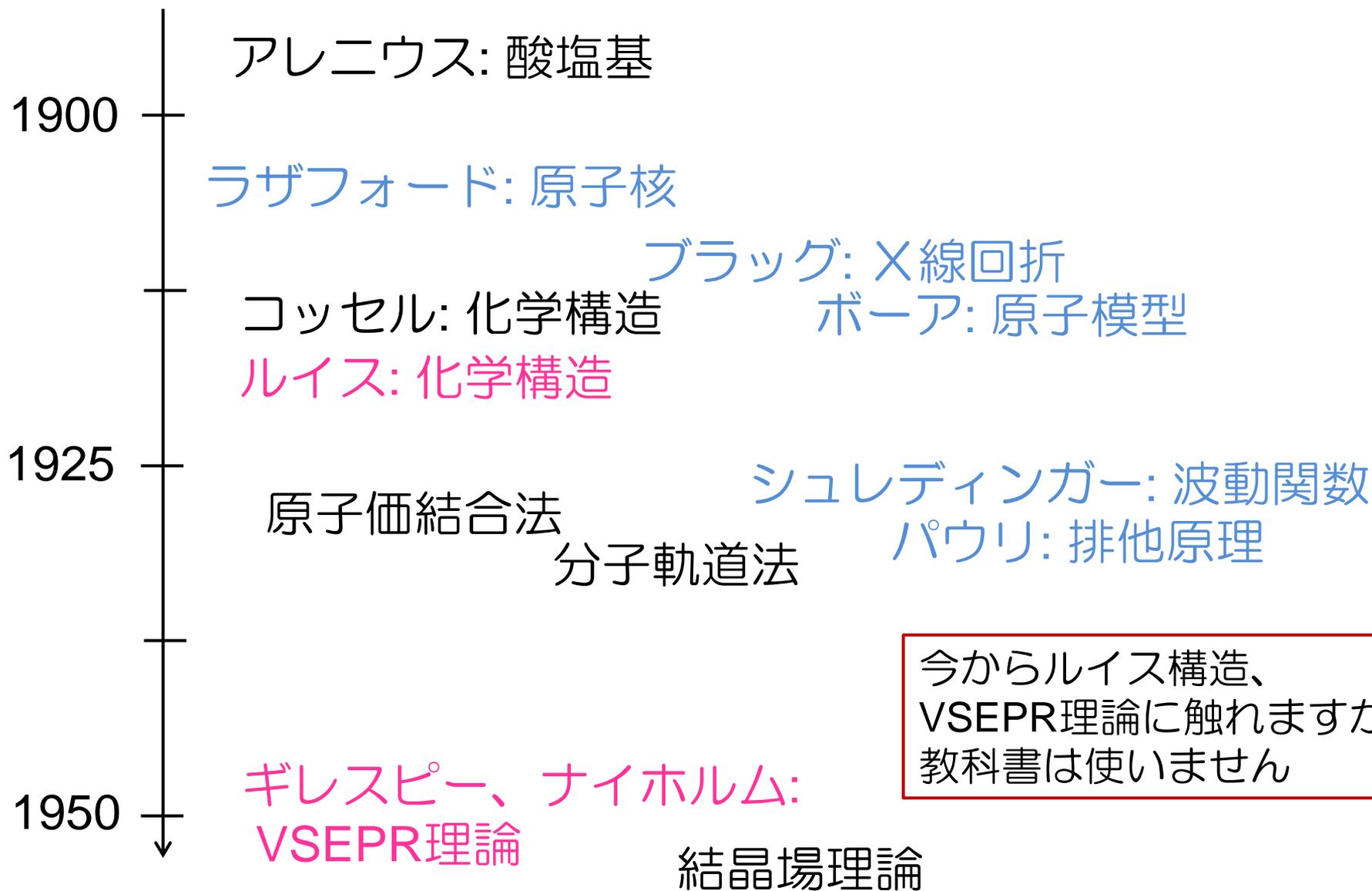
イオン結合と極性共有結合のしきいは  
電気陰性度の差が2とされている

\*この定義は正確でなく、詳しくは無機化学で再定義する

Q. 問題5.4を解いてみよう

教科書5.5「二つの非金属が~とはしない」を読みましよう  
表5.3をしっかりと覚えておいてください

# 1900年前後の化学史(原子間結合)



# ルイス構造式

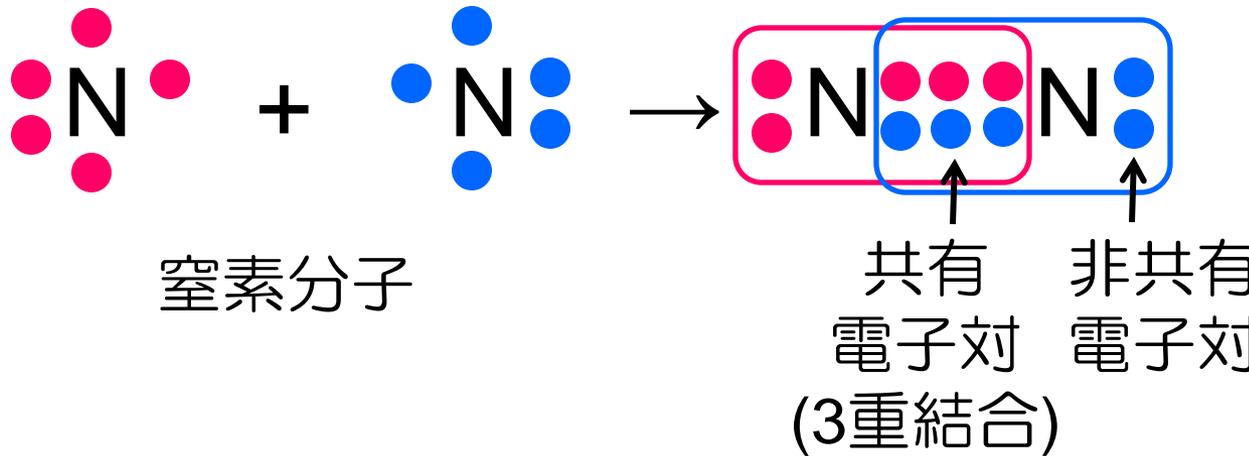
教科書5.6

ルイス構造式は価電子を点として結合を表す

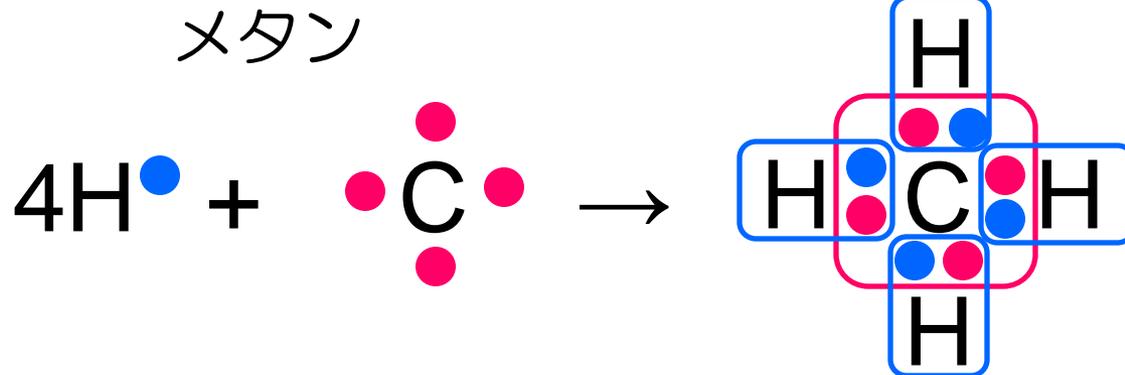
- 基本原理：希ガスと同じ構造をとったとき安定化する

8偶子則=オクテット則 (経験則)

キーワード



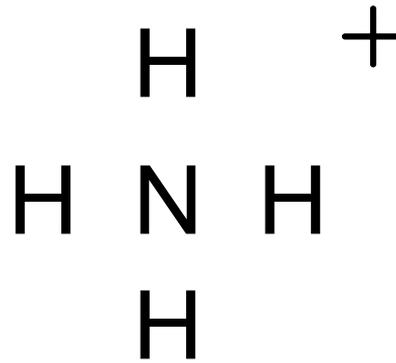
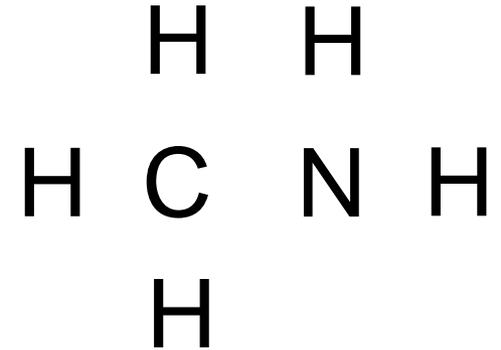
N  $[1s^2 2s^2 2p^3]$   
3つ電子が不足  
→不足分を結合  
で補う(結合数3)



H  $[1s^1]$  1つ不足  
(Hはデュプレット)  
C  $[1s^2 2s^2 2p^2]$   
4つ不足(結合数4)

# ルイス構造式

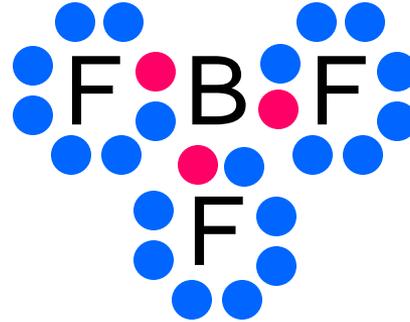
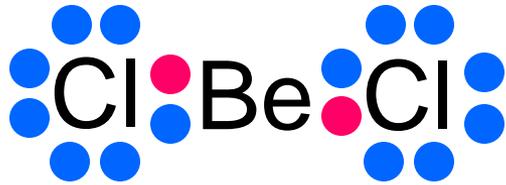
Q. 以下の分子のルイス構造を描いてみよう



必要な情報  
1. 価電子数  
2. 原子配置

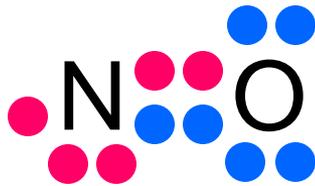
# オクテット則の不成立例

Be, B, Al

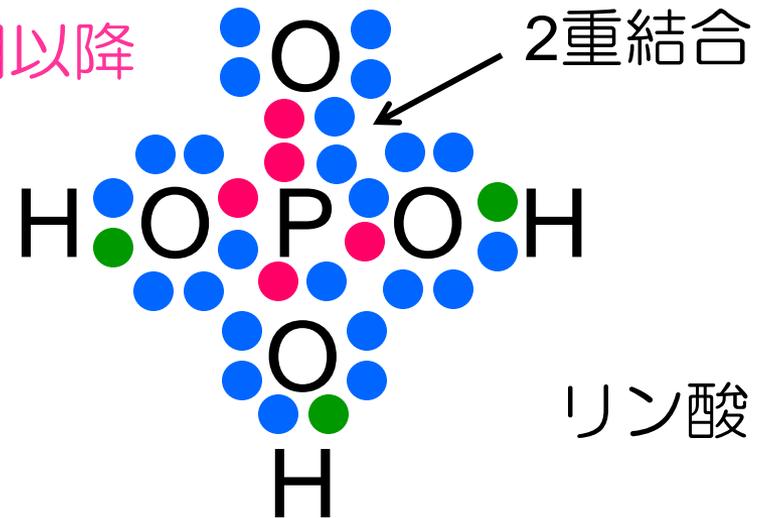


Beは4電子  
B, Alは6電子  
で安定

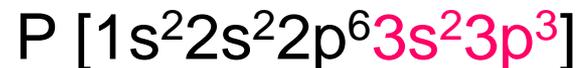
ラジカル



第3周期以降



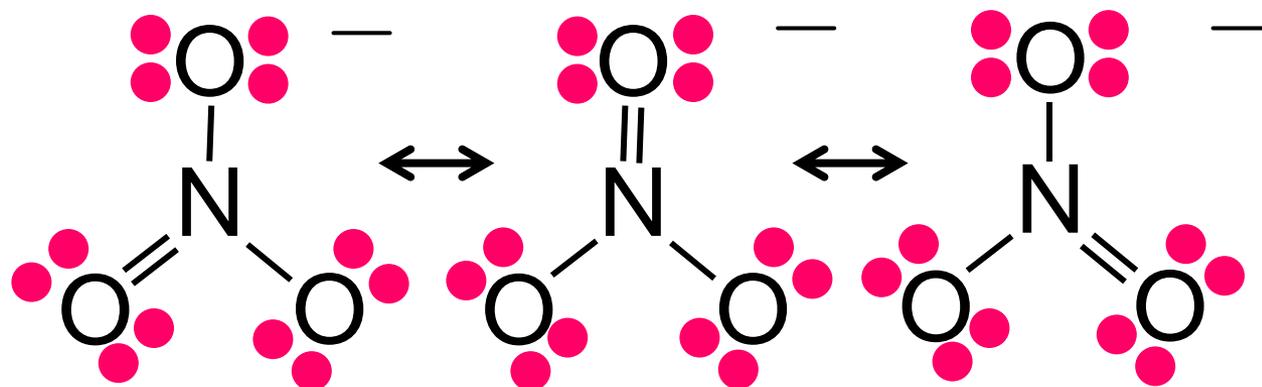
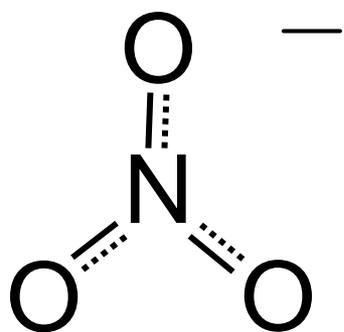
リン酸



Q. Nが不対電子をもつ理由

# 共鳴構造

硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の構造を考える(結合のみ線で表す)



N-Oは1重と2重結合  
の中間となる  
→ルイス構造で表せない



共鳴をしていると考えれば  
オクテット則が成立する

\*無機化学より有機化学で有用

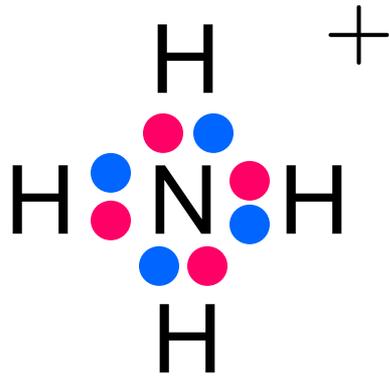
\*\*あくまで仮想上の説明である

Q. 教科書5.8「前節で～結合距離  
をもっている」を読む

# 形式電荷

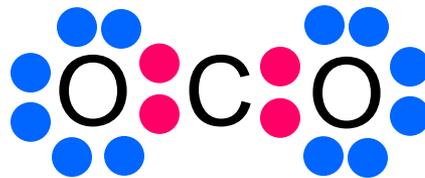
教科書5.9

形式電荷：化合物中での中性原子からの電荷の授受を表す数値、あくまで形式上のものだが有用  
(孤立原子での価電子) - 1/2(結合電子数) - (非結合電子数)



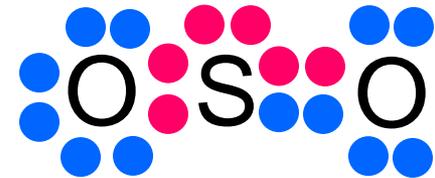
$$\text{水素: } 1 - 1 - 0 = 0$$

$$\text{窒素: } 5 - 4 - 0 = 1$$



$$\text{炭素: } 4 - 2 - 0 = 2$$

$$\text{酸素: } 6 - 1 - 6 = -1$$



$$\text{硫黄: } 6 - 3 - 2 = 1$$

$$\text{酸素: } 6 - 1 - 6 = -1$$

$$\text{酸素: } 6 - 2 - 4 = 0$$

Q. 問題5.22(a)を解きましょう

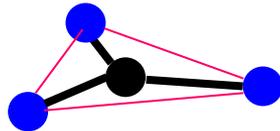
# VSEPR則

教科書5.10

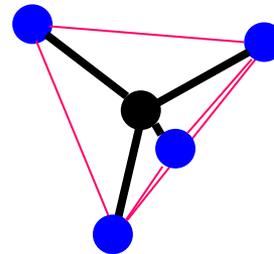
ルイス構造では分子の立体形状の予測ができない  
→原子価殻電子対反発則 (Valence Electron Pair Repulsion Rule)が役に立つ \*主に典型元素



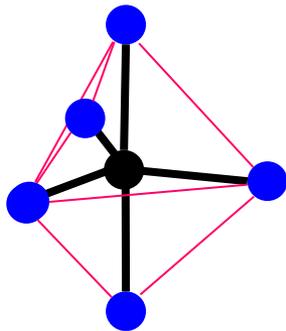
2: 直線



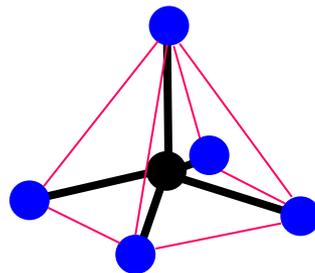
3: 三角形



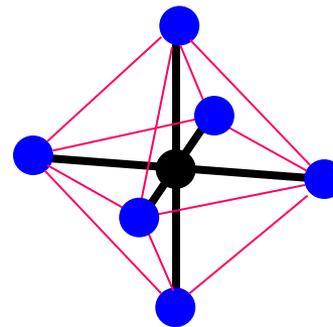
4: 四面体



5: 三方両錘



5: 四角錐



6: 八面体

1. 原子周りの電子対を距離が離れるよう配置

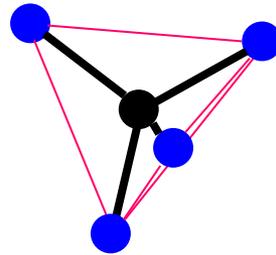
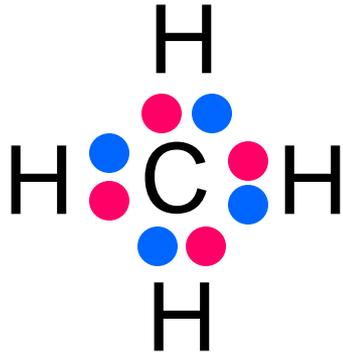
- 中心原子
- 電子対

(オクテット則以外でも適用可)

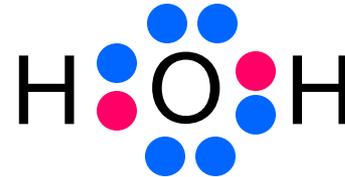
Q.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ はどれにあたるでしょう

# VSEPR則

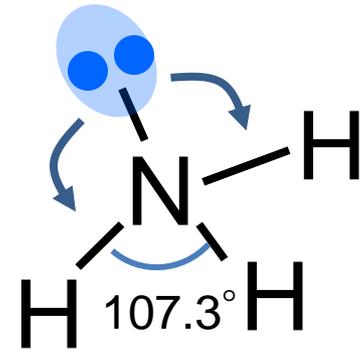
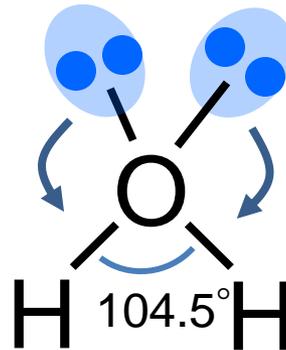
$\text{CH}_4$ のH-C-Hは $109.5^\circ$  ,  $\text{H}_2\text{O}$ のH-O-H角度は $104.5^\circ$   
Q. なぜか?



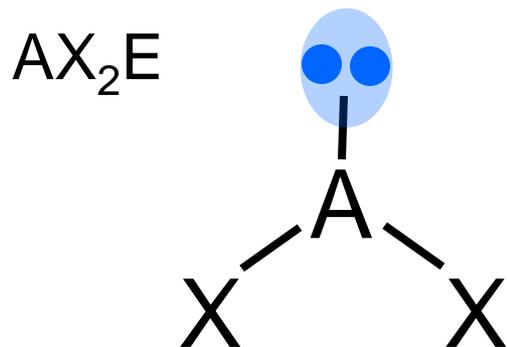
4: 四面体



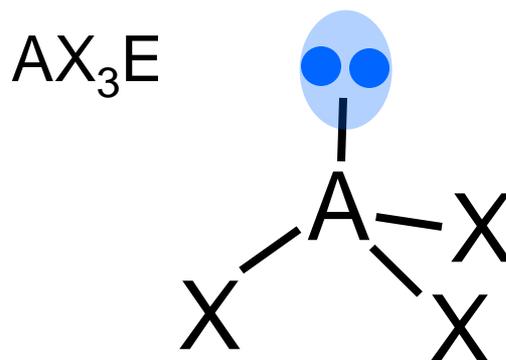
2. 非共有電子対は  
広がっていて、  
他の電子対を押し  
広げている  
(非共有多で効果大)



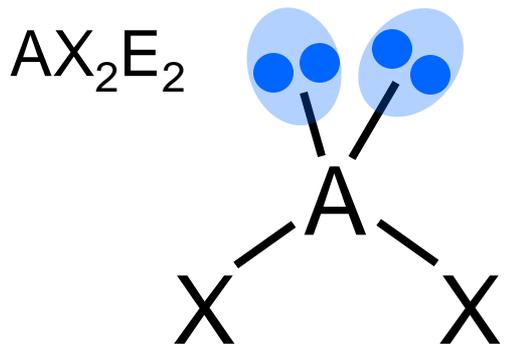
# 非共有電子対の分子構造への影響



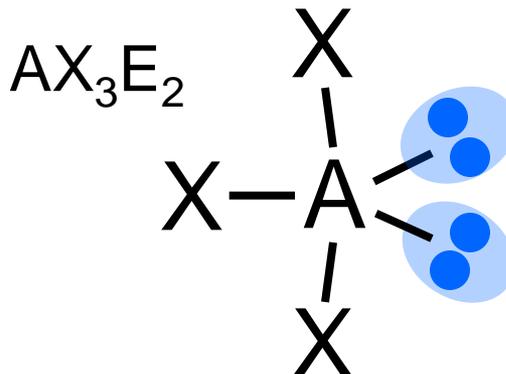
XAX  
 $<120^\circ$   
( $SnCl_2$ )



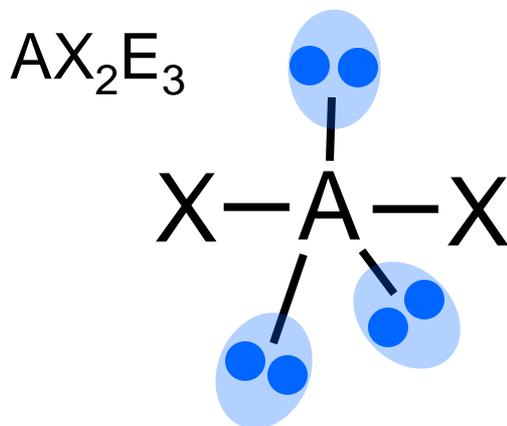
XAX  
 $<109.5^\circ$   
( $NH_3$ )



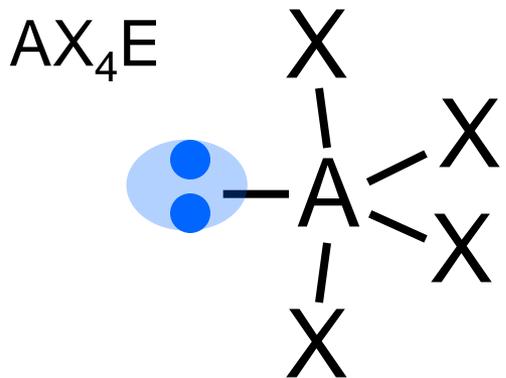
XAX  
 $<109.5^\circ$   
( $H_2O, H_2S$ )



XAX  
 $<90^\circ$   
( $ClF_3$ )



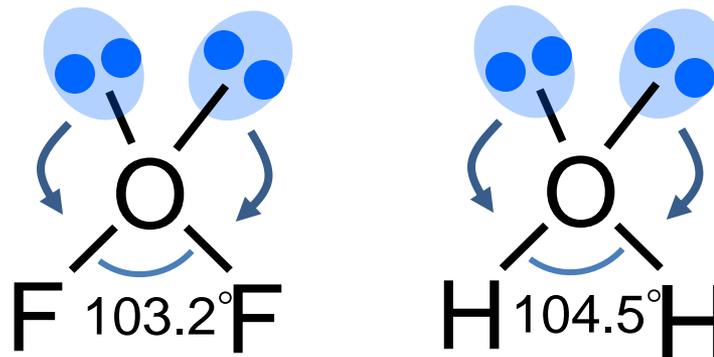
XAX  
 $180^\circ$   
( $XeF_2$ )



XAX  
 $<90, 120^\circ$   
( $SF_4$ )

# VSEPR則

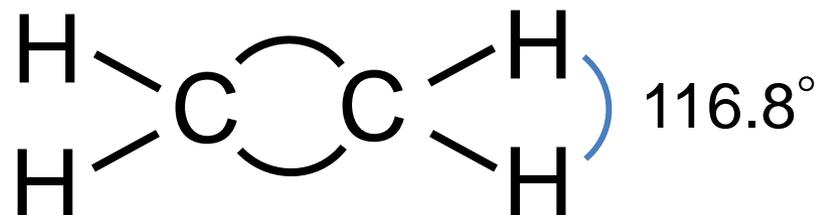
3. 配位原子Xの電気陰性度が高いとX間の反発が弱まる



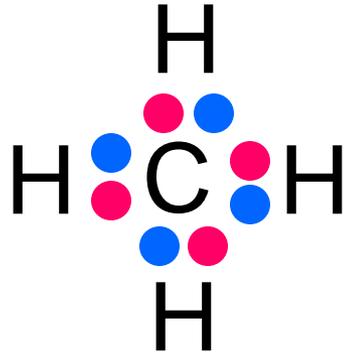
4. 配位子Xの有効径が大きいとXAX角が広がる



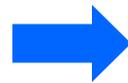
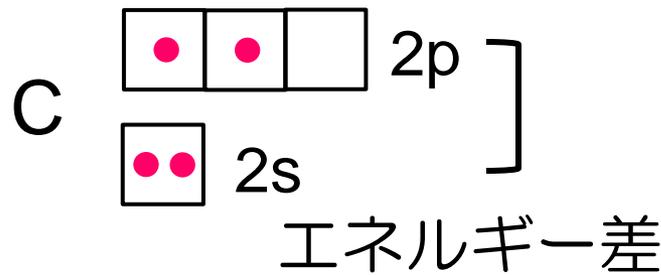
5. 多重結合効果がXへの実効的反発を減少させる



# 混成軌道



メタンのC-H結合へはCの $2s^2 2p^2$ が参加していると説明した。しかし、 $CH_4$ 形状は四面体で等価な結合に見える( $p_x, p_y$ のみなら結合角 $90^\circ$ で結合数2)  
Q. なぜだろうか?



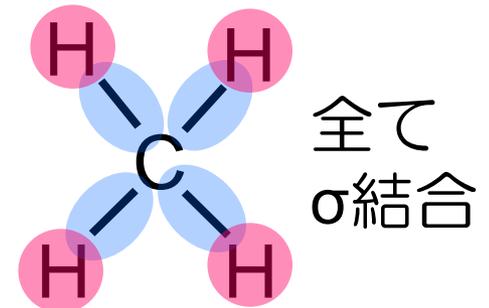
混成軌道(規格化なし)

$$\psi_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$\psi_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

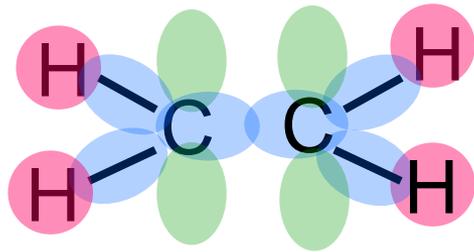
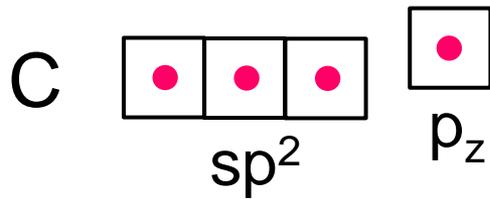
$$\psi_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$\psi_4 = s + p_x - p_y - p_z$$



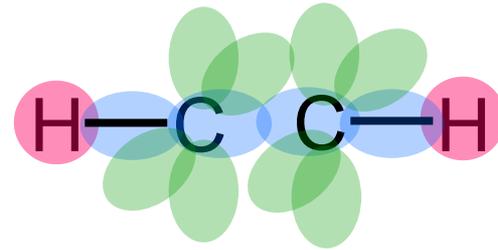
# sp<sup>2</sup>, sp混成軌道

エチレン分子でsp<sup>2</sup>混成軌道も見てみよう



sp<sup>2</sup>が三角形(青)軌道を形成し、p<sub>z</sub>が残りのπ軌道を形成すると考えるとH-C-H 120° を説明可

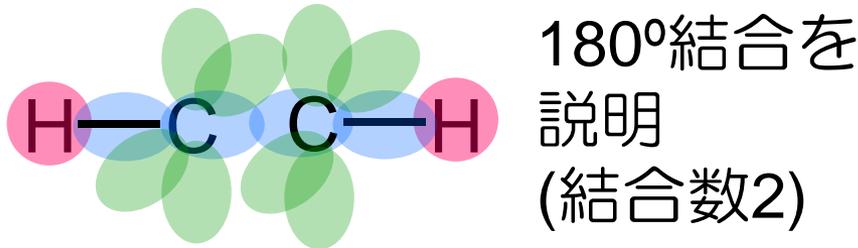
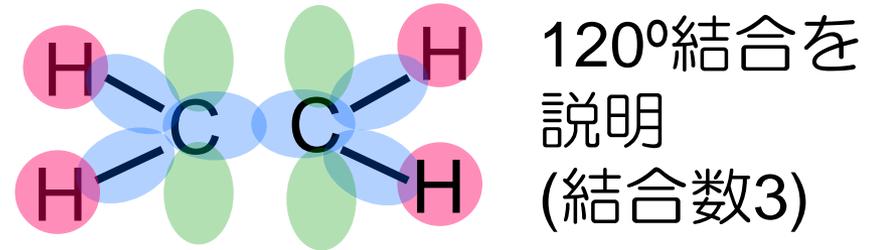
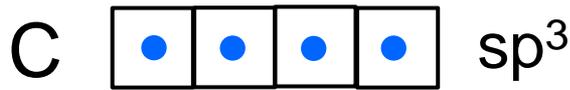
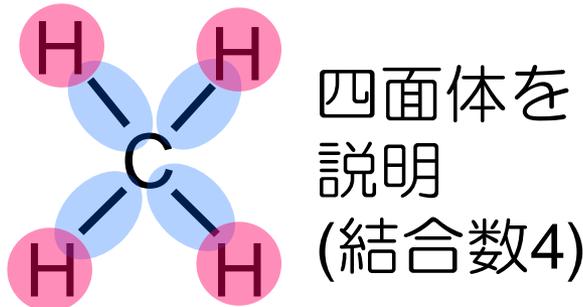
アセチレン分子でsp混成軌道も見てみよう



spが青の直線的σ結合を形成し残り2つのp<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>がπ軌道を形成する

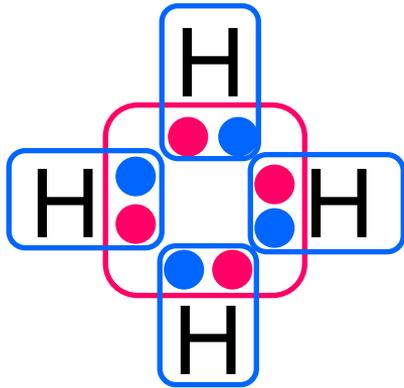
# 混成軌道のまとめ

混成軌道は仮想的説明ではあるが、  
有機化学などで分子形状を議論するときに  
繁茂に用いられるので、基本は押さえておく

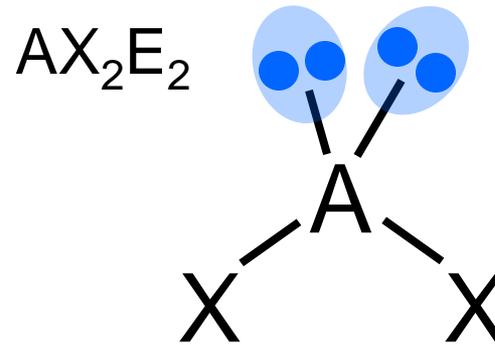


dも含めると混成軌道は  
多数あるが、とりあえず  
この3つを記憶すればよい

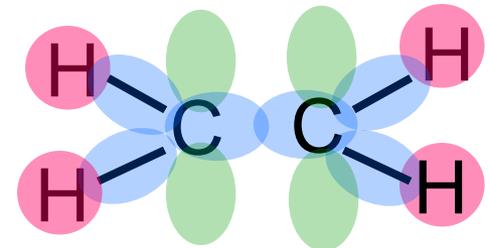
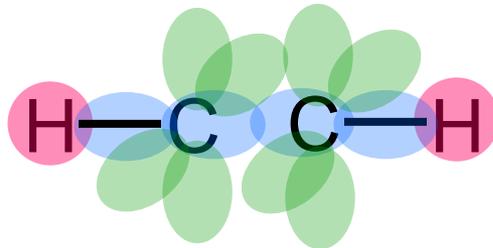
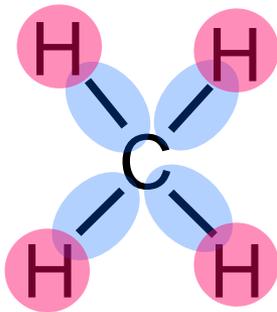
# 本日の重要ポイント



ルイス構造とオクテット則



VSEPR則と分子の立体構造



混成軌道の基本的概念

# 第5回まとめ

今回は、原子の構造について

- 共有結合とイオン結合の違い
- ルイス構造による結合様式
- VSEPR則による分子の立体則
- 混成軌道の基本的概念

を学んだ

次回は「原子の安定性と放射線化学」について  
学びます

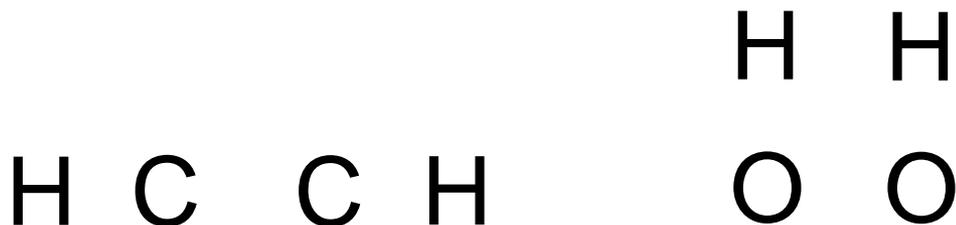
\*教科書5.14～5.16分子軌道論は無機化学の  
講義で詳しく述べる

# 一般化学 第5回小テスト

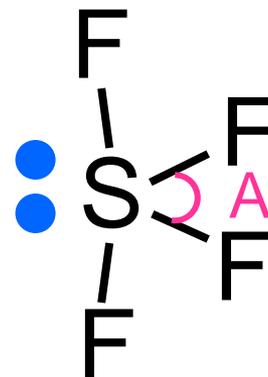
Q1. 第5回のキーワードを記しなさい

Q2. 共有結合とイオン結合の違いとその起源を説明しなさい

Q3. 次のアセチレン(左)と過酸化水素(右)の点電子を記入せよ



Q4. 右の分子の角度Aは、90度より  
大きい小さいかVSEPR則から推測せよ



Q5. VSEPR則の2大規則を述べよ