

# 無機化学 I

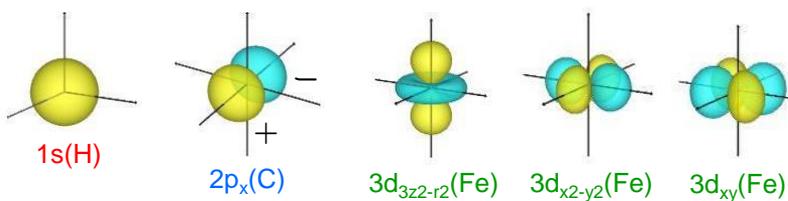
- Inorganic Chemistry I -

## 第3回 結合と軌道

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

1

### 前回の重要ポイント



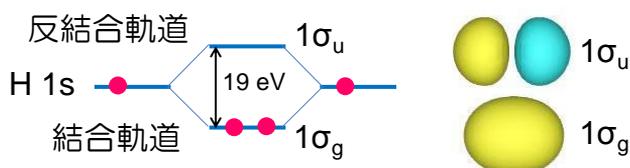
s,p,d,f原子軌道の特徴と起源

H							He
3.06							5.50
2.20							0.98
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						

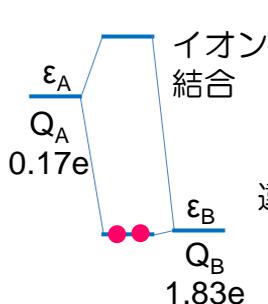
イオン半径、  
イオン化エネルギー  
電子親和力  
**電気陰性度**  
の原子番号依存性

2

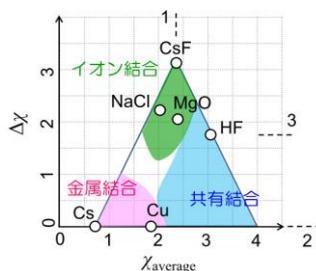
## 本日の要点と目標



分子軌道図から原子間結合の基本的概念を理解する



共有結合とイオン結合の違いを理解する



ケテラー三角形の使い方を学ぶ

3

## 原子間結合の種類

原子間には斥力と引力が働いている

### 引力

共有結合  
イオン結合  
金属結合  
ファンデルワールス結合  
水素結合  
極性引力

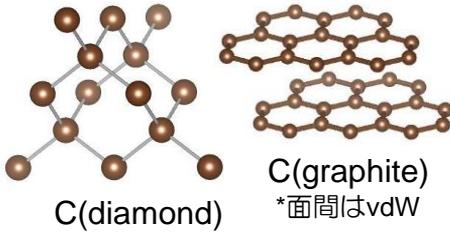
### 斥力

静電反発  
交換反発(パウリ斥力)

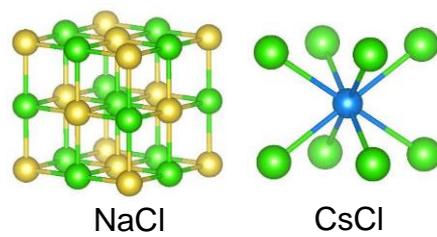
引力の后者3つは分子間力に属する  
無機物中では共有/イオン/金属結合が重要

Note 4

## 共有結合結晶とイオン結晶



特徴  
 結合力が強く高融点/沸点  
 非常に硬い  
 結晶は水に難溶  
 電気陰性度が近い元素同士  
 (もしくは同一元素同士)

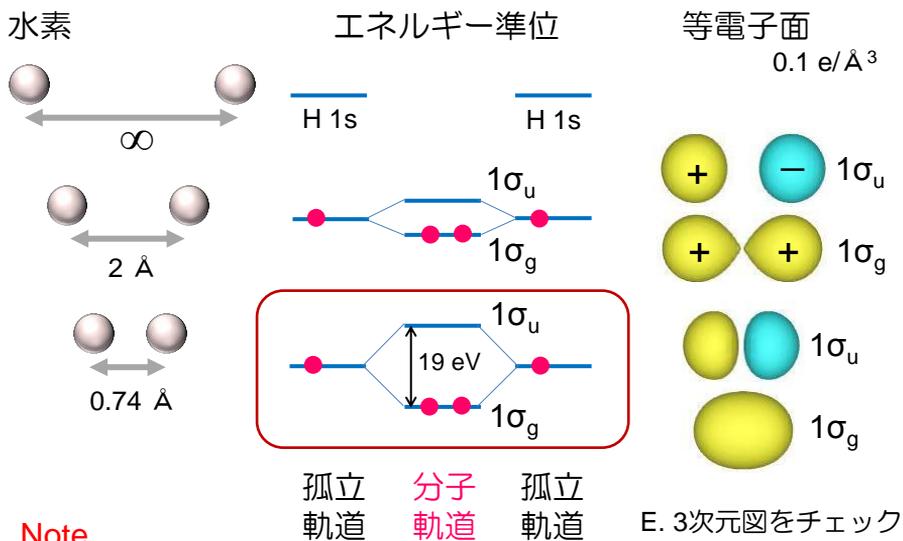


特徴  
 結合力が強く高融点/沸点  
 硬いがもろい  
 電離して水に溶ける  
 電気陰性度に差がある  
 (異元素で構成)

5

## 近接原子のエネルギー準位と電子密度

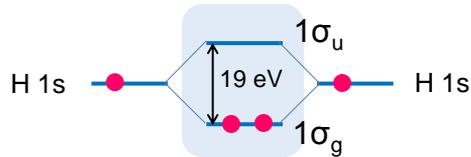
水素原子を近づけたとき何が起こるでしょうか？



6 Note

## 近接原子のエネルギー準位

エネルギー準位

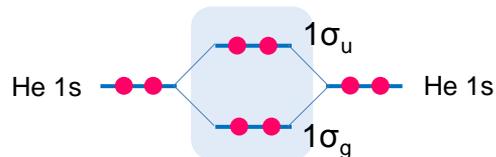


- 原子が近接してできる新しい軌道セットを分子軌道と呼ぶ
- 分子軌道は結合性軌道( $\sigma_g$ )と反結合性軌道( $\sigma_u$ )に分裂する
- エネルギーの低い結合性軌道に2つの電子が入り安定化する  
\*総エネルギーが下がるため キーワード
- 等核2原子分子では元軌道(1s軌道)の分子軌道への寄与は等価

S-Note 7

## 安定化しない場合

エネルギー準位



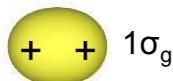
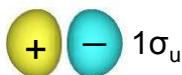
結合性と反結合性軌道に等価に電子が入った場合、  
エネルギーの利得がないので安定化しない=結合しない

8

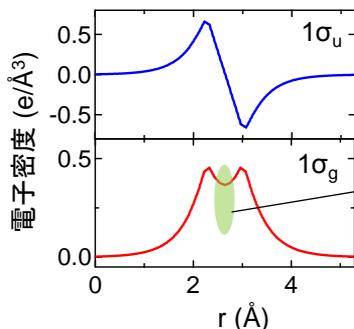
## 近接原子の電子密度(波動関数)

等電子面

$0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$



分子軌道



\*g: gerade(対称)  
u: ungerade(反対称)

元は電子の無い  
核間領域で  
電子密度が高まる  
= 電子の"共有化"

分子軌道論では原子軌道の線形結合で結合後の軌道を記述する

$$\psi = C_A \chi_A + C_B \chi_B \quad \text{LCAO近似}$$

(原子軌道線形結合近似)

\*元の軌道を"ほぼ"  
保っていると考え

Note 9

## 近接原子の波動関数

Q. 等核2原子分子の分子軌道を考えてみよう

$$\psi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

最終的には

$$\psi_+(\sigma_g) = 1/\sqrt{2}\chi_{H1} + 1/\sqrt{2}\chi_{H2}$$

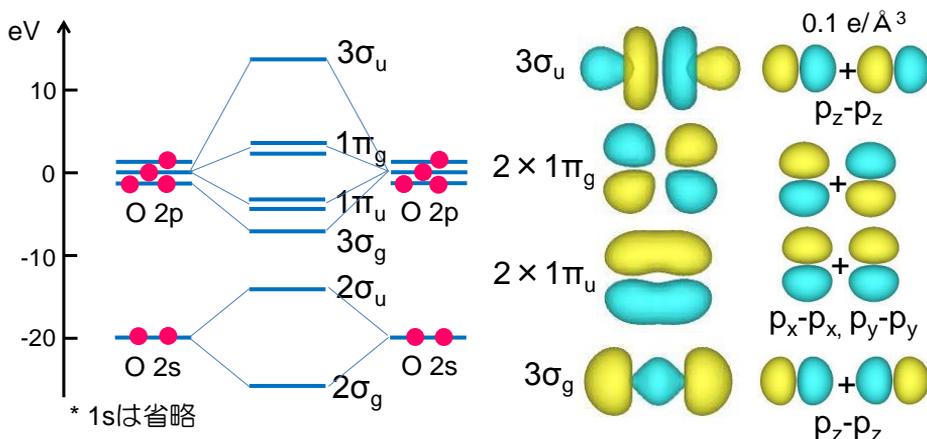
$$\psi_-(\sigma_u) = 1/\sqrt{2}\chi_{H1} - 1/\sqrt{2}\chi_{H2}$$

分子軌道上の電子は、  
それぞれの原子軌道から  
等しく共有されている

→ 共有結合

Note 10

## O<sub>2</sub>分子のエネルギー準位と電子密度



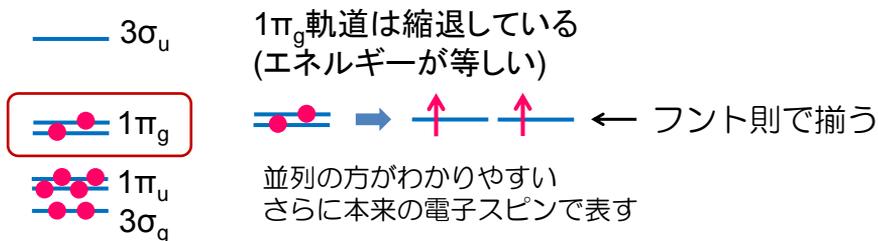
σ軌道: 結合方向に円筒状の対称性を持つ分子軌道(s-s, p<sub>z</sub>-p<sub>z</sub>)  
 π軌道: 結合軸を含む節面を持つ分子軌道(g,uは逆になる)

Q. 電子を詰めていってみましょう

11 Note

E. それぞれの軌道を3次元図で見てください

## 酸素と局在磁性



この状態は1軌道に半分の電子が入っている状態

→局在磁性を示す= 酸素は常磁性体

\*実際気体/液体酸素は磁石に付く E. 実際に見てみましょう

電子は+1/2と-1/2のスピン量子数をもつ

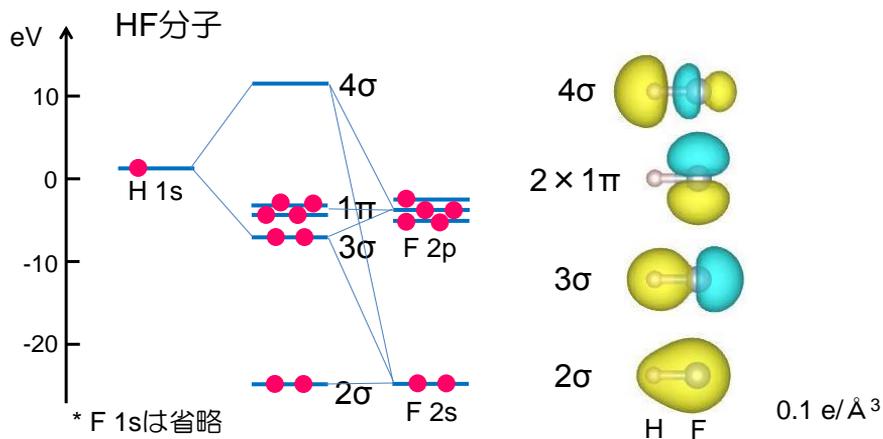


キーワード

軌道に差があれば  
一重項で  
非磁性

12 Note

## 異核2原子分子



等核2原子分子では $C_A = \pm C_B$ 、異核の場合はどちらかが大きな値になる→Hが+、Fが-のイオンに近くなり  
イオン結合性が入ってくる

Note 13

## 異核2原子分子

H 1s 60%, F 2s 6%, 2p 34%

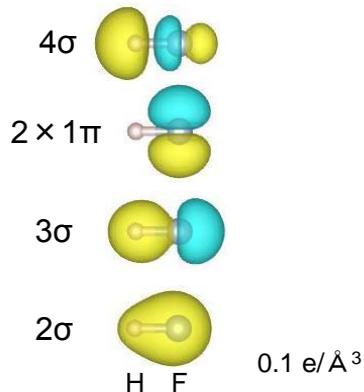
EN = 2.20

H 1s 0%, F 2s 0%, 2p 100%

H 1s 24%, F 2s 12%, 2p 64%

H 1s 16%, F 2s 82%, 2p 2%

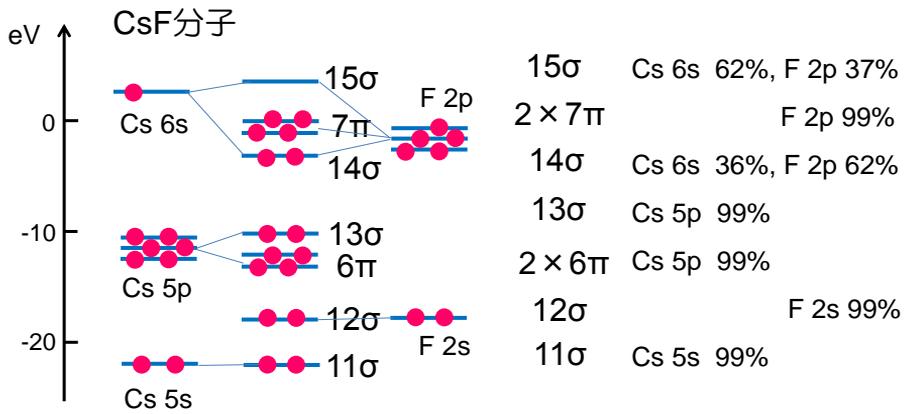
EN = 3.98



- 電子は電気陰性度の高い方へ引き寄せられる(H:2.2,F:4.0)
- 電気陰性度の高い方が結合性軌道を作る
- 1π軌道はHと交わらない非結合軌道

Note 14

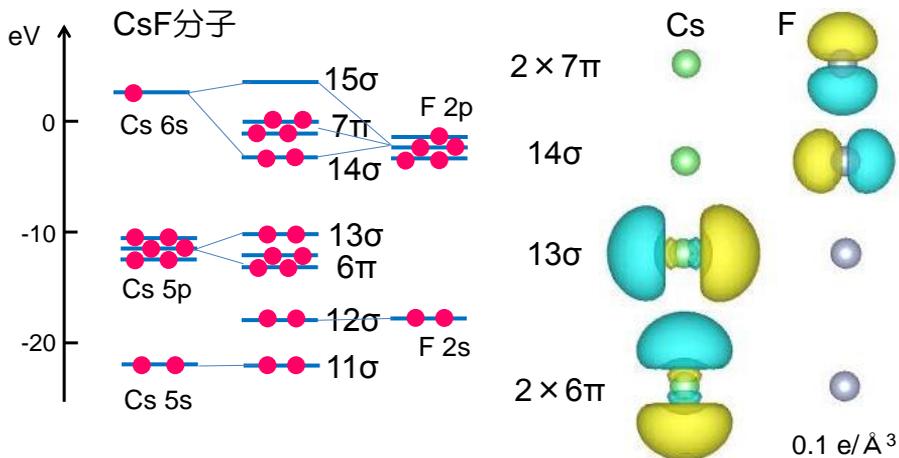
## イオン結合



電気陰性度の差が非常に大きくなると(Cs:0.79, F: 3.98)、Csが+1価、Fが-1価のイオンに近いイオン結合になる  
\*極性分子ともいう \*\*全体としてはイオン結晶

Note 15

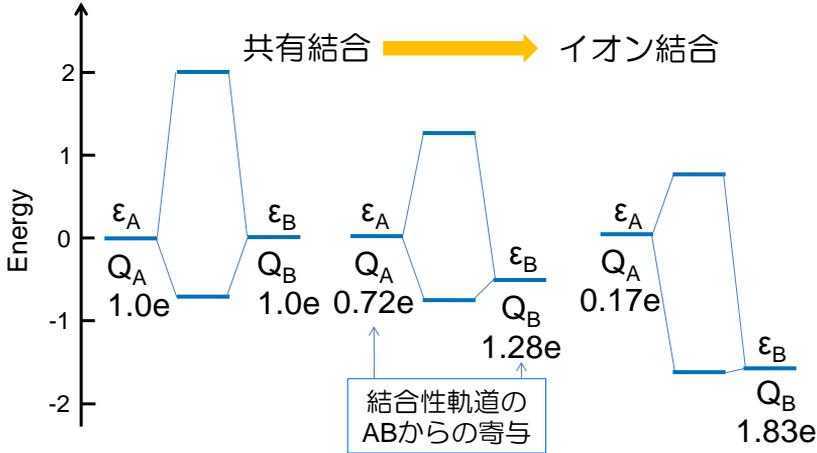
## イオン結合



電気陰性度の差が非常に大きくなると(Cs:0.79, F: 3.98)、Csが+1価、Fが-1価のイオンに近いイオン結合になる  
\*極性分子ともいう \*\*全体としてはイオン結晶

Note 16

## 共有結合とイオン結合

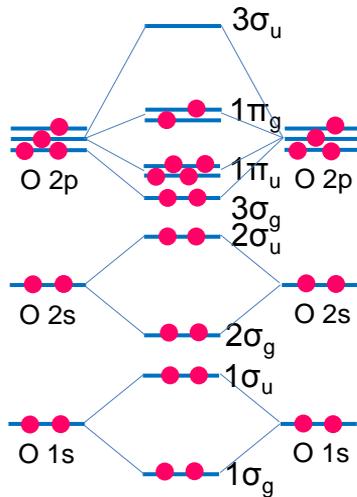


水素原子の一方(B)のエネルギーレベルを仮想的に変化させる  
 $\rightarrow \epsilon_B$ が下がると結合軌道へ寄与( $Q^{A,B}$ )は、ほぼBからのみになり  
 A+1価、B-1価のイオン結合となる

\* $S=0.5$ ,  $H_{AB}=-1$ としたときのヒュッケル近似から (量子化学) **S-Note** 17

## 結合次数 (bond order)

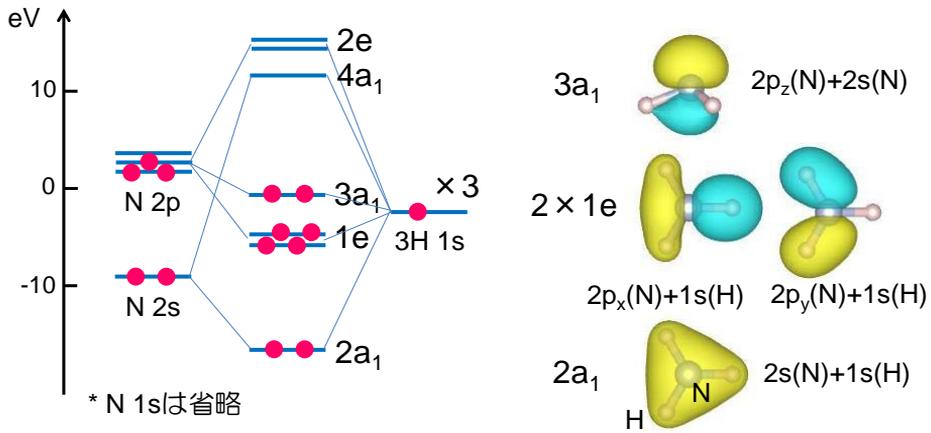
結合次数とは、結合性( $n$ )と反結合性( $n^*$ )軌道にある  
 電子数から結合の強さを評価したもの  $BO=(n-n^*)/2$



左は酸素の分子軌道  
 $n = 10$ ,  $n^* = 6$ なので  
 $BO = (10 - 6) / 2 = 2$   
 で2重結合とも対応する  
 \*異核では評価が難しくなる

BO大で  
 結合エンタルピー増大  
 結合長増大  
 $O_2$ :  $BO=2$ ,  $d_{O-O}=1.21 \text{ \AA}$   
 $O_2^-$ :  $BO=1.5$ ,  $d_{O-O}=1.33 \text{ \AA}$   
 $O_2^{2-}$ :  $BO=1$ ,  $d_{O-O}=1.49 \text{ \AA}$

## NH<sub>3</sub>分子のエネルギー準位と電子密度



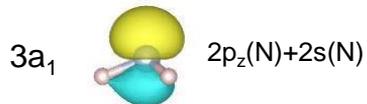
多原子の場合はより複雑になる  
N-H間結合は共有結合に近い

E. 3次元図をチェック

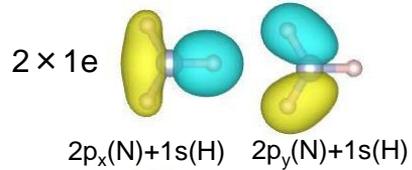
Note 19

## NH<sub>3</sub>分子のエネルギー準位と電子密度

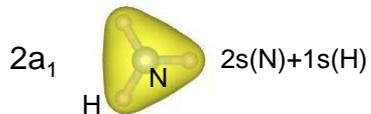
N 2s 12%, 2p 84 %, H 1s 4%



N 2s 0%, 2p 52 %, H 1s 48%



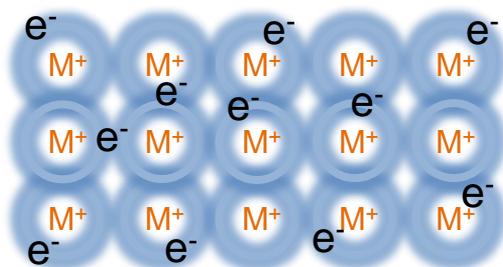
N 2s 59%, 2p 2 %, H 1s 39%



N原子は-0.2価、H原子は+0.07価で三角錐なので  
(弱い)極性がある \*3a<sub>1</sub>軌道での吸出し

20

## 金属結合



金属の性質  
 良電気伝導体  
 良熱伝導体  
 展性、延性がある  
 金属光沢がある

- 本質的には共有結合と同じメカニズム
- 原子から放出された動き回る電子(自由電子)が多いため、その引き寄せ効果と、非局在化により利得が加わる
- 電気陰性度の小さい、電子を放出しやすい元素で起こる

21

## 電気陰性度(Electron negativity)

H	マリケン、ポーリング						He	単位 (eV)
3.06							5.50	
2.20								
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		

第一遷移金属元素は1.5~1.9

Paulingの電気陰性度はマリケンの定義と異なり結合エネルギーの値が取り込まれている

$$\Delta\chi_p = 0.102\sqrt{B_{AB} - (B_{AA} + B_{BB})/2}$$

$\Delta\chi$ : 電気陰性度の差、 $B_{xx}$ : 平均結合エンタルピー

\* $B_{xx}$ はkJ/mol,  $\Delta\chi$ はeV (1 eV=96.5 kJ/mol)

\*\*マリケンの値は補正值( $I_a, E_a$ 算出の約1/3)

Q.この式の意味を考えよ

22

## 結合エンタルピー

結合の強さは結合解離エンタルピー $\Delta H$ で決まる  
 様々な物質の値を平均した平均結合エンタルピー $B_{av}$ から  
 反応エンタルピー( $=\Delta H$ )が"推定"できる

例： $SF_4(g)+F_2(g)\rightarrow SF_6(g)$ の $\Delta H$ を求めてみる

$B_{av}(S-F, SF_4)=343$ ,  $B_{av}(F-F)=158$ ,  $B_{av}(S-F, SF_6)=327$  kJ/mol

左辺： $4\times 343+158$ 、右辺： $6\times 327$

$\Delta H = 1530 - 1962 = -432$  kJ/mol

大きな反応熱を放出する発熱反応であることがわかる

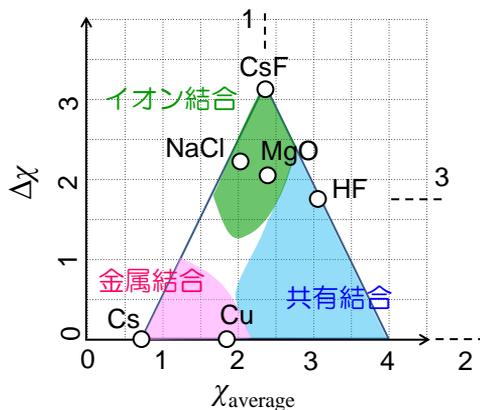
$B_{av}$ が高ければ融点も高い

\*具体的な値はシュライバーアトキンス無機化学等参考のこと

23

## ケテラーの3角形

ポーリングは $\Delta X=1.7$ でイオン結合-共有結合の境界とした  
 →ケテラーの3角形でより精緻な議論が可能に



Paulingの電気陰性度より

	$\Delta X$	$X_{average}$
Cs	0	0.79
Cu	0	1.90
HF	1.78	3.09
MgO	2.13	2.38
NaCl	2.23	2.05
CsF	3.19	2.39

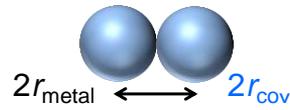
Q. 図からそれぞれの結合の特徴を見出そう

Q.  $\Delta X$ のみの判断だとどのような問題が起きるか

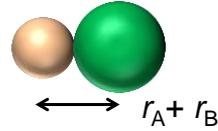
24

## 結合半径

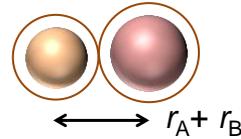
金属結合/**共有結合半径**の定義は  
単体金属/**非金属**の最近接距離の1/2



イオン半径の定義は  
単体金属の最近接距離の1/2



ファンデルワールス半径は、  
非結合原子が近寄れる限界距離  
\*主に分子性物質で有用



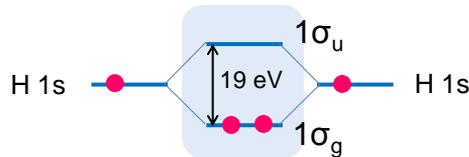
	$r_{cov}(1)$	$r_{ion}$	
Li	1.33	0.76 (1,6)	
O	0.63	<b>1.40</b> (-2, 6)	
Na	1.55	1.02 (1, 6)	
Cu	1.12	0.73 (2,6) Å	
	単結合	(価数, 配位数)	

\*酸素のイオン半径だけは覚えておく  
他の値は適宜参考書等を見ればよい

25

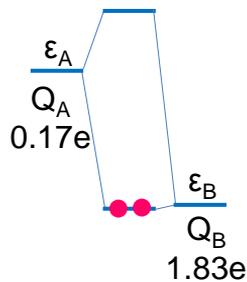
## 今回の最重要ポイント

共有結合



分子軌道は**結合性軌道( $\sigma_g$ )**と**反結合性軌道( $\sigma_u$ )**に  
分裂し**結合性**に電子が入り**安定化する**

イオン結合



電気陰性度に差がある  
異種原子の結合では  
**一方の原子に電子が**  
**偏りイオン結合となる**

26

## 無機化学I 第3回小テスト

学籍番号	
氏名	

- Q1. 第3回のキーワードを示せ
- Q2. 共有結合とイオン結合の特徴を丁寧に説明せよ  
\*エネルギー準位、電子密度などの言葉を用いるとよい
- Q3. 酸素に磁性があるのはなぜか
- Q4. ケテラーの三角形から $\text{SiO}_2$ の結合性を予測せよ(次ページ)  
( $X_{\text{Si}}=1.90$ ,  $X_{\text{O}}=3.44$ )
- Q5. 次の図を参考にして窒素分子の結合次数を算出せよ  
また、次の図の間違いを指摘せよ