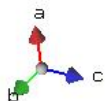
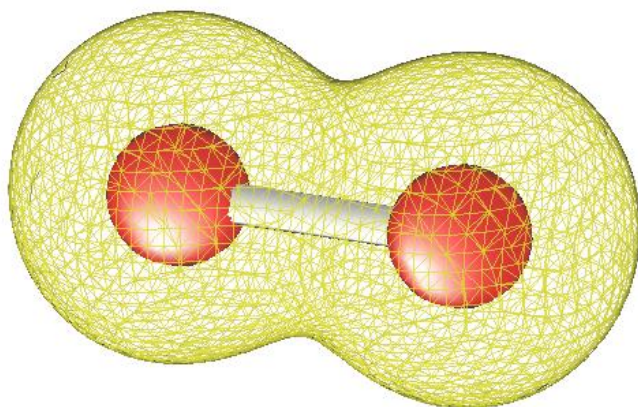


化学結合論



Masanobu NAKAYAMA
NAGOYA INSTITUTE OF TECHNOLOGY



その1. 金属結合
イオン結合

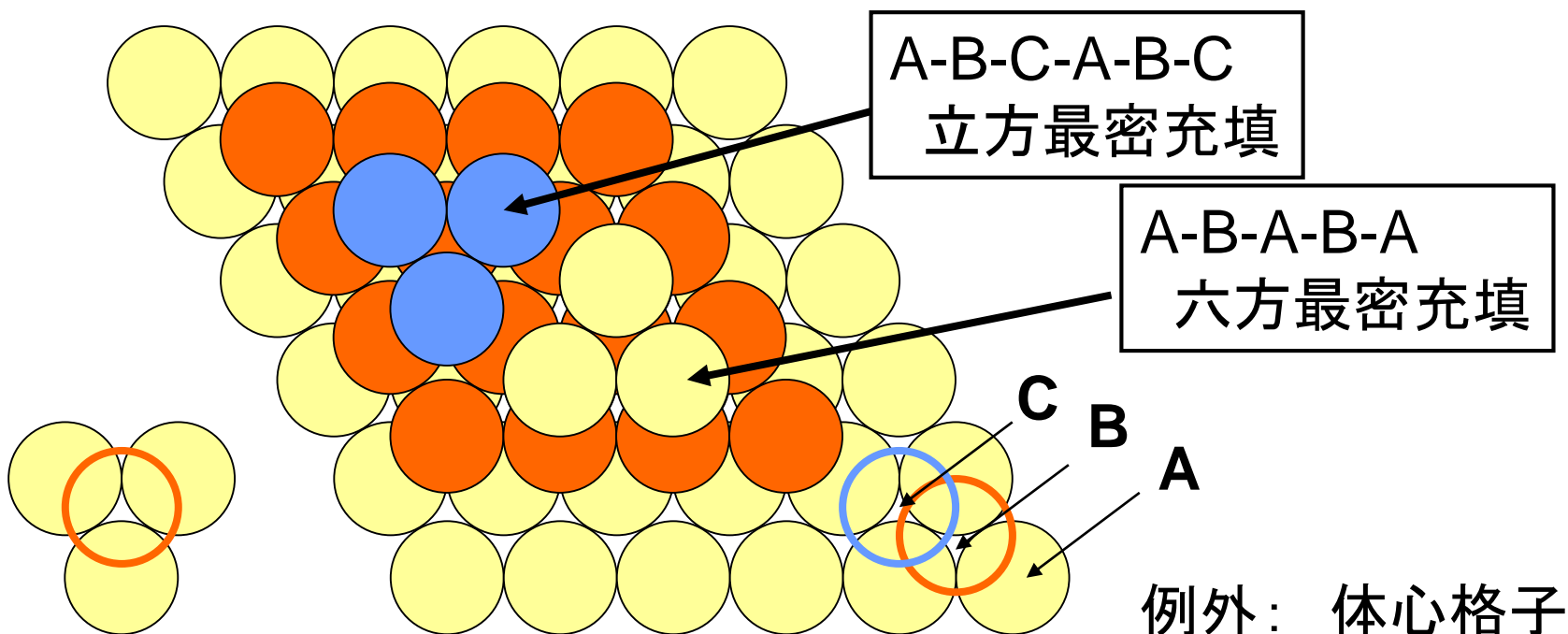
かんたんな固体の構造

原子やイオンを球として考えることが出来れば・・・

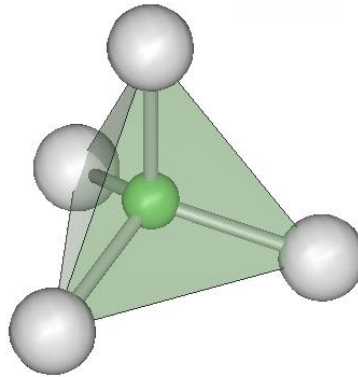
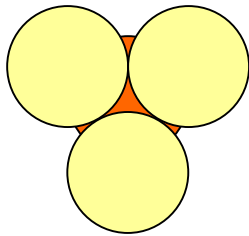
→ 固体の構造は球の積み上げで考えることが出来る。

→ 隣接する球の数は「12」

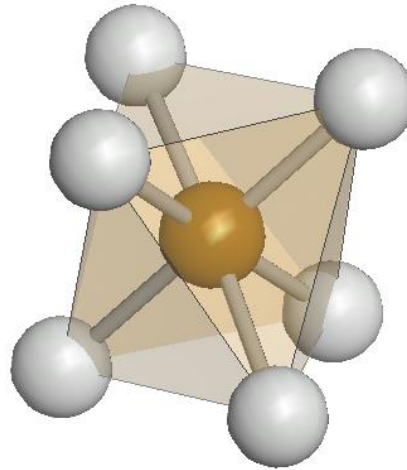
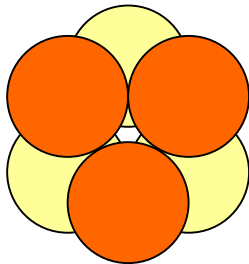
できるだけ、稠密に詰まりたい → 最密充填構造



最密充填構造中にある空隙



1. 四面体空隙
充填球の個数の2倍



2. 八面体空隙
充填球の個数と同数

最密充填構造まとめ

【用語】

- ・立方最密充填 ccp または fcp
- ・六方最密充填 hcp

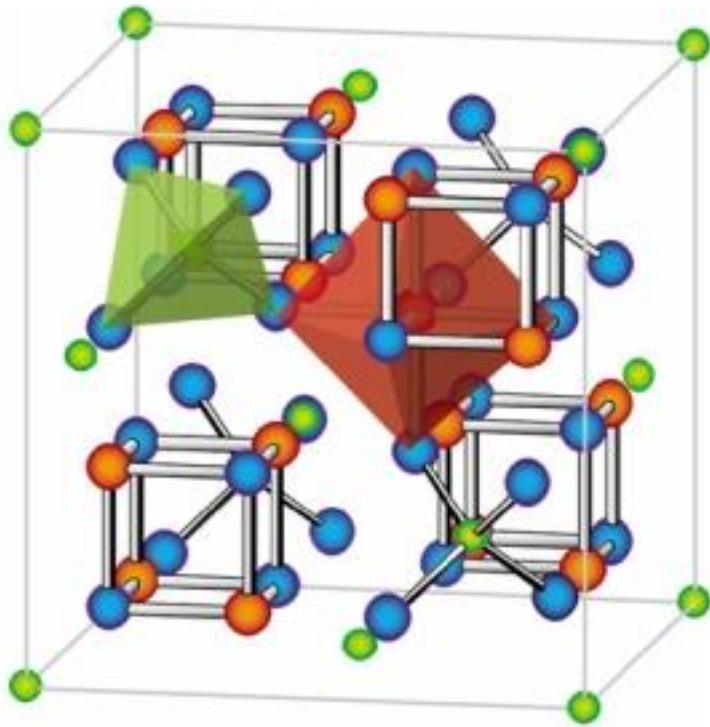
【金属】

- ・ccp, hcpのほかに、体心格子 bcc がある。

【イオン性結晶】

- ・アニオンが最密充填構造を形成(大きいから)
- ・隙間にカチオンが入る。

色々な結晶構造

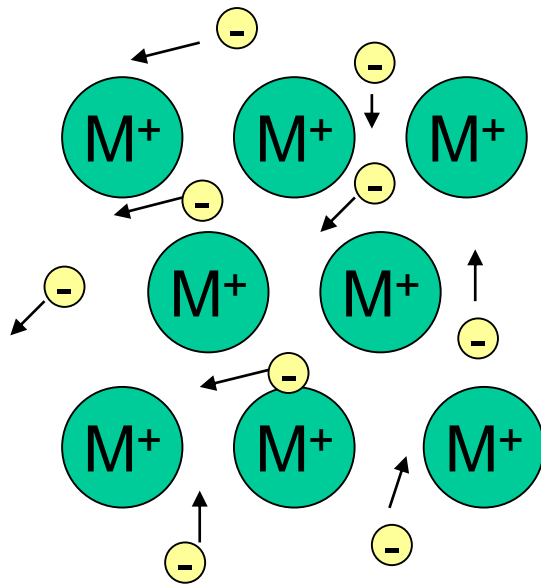


スピネル構造
(見た目は複雑だが…)

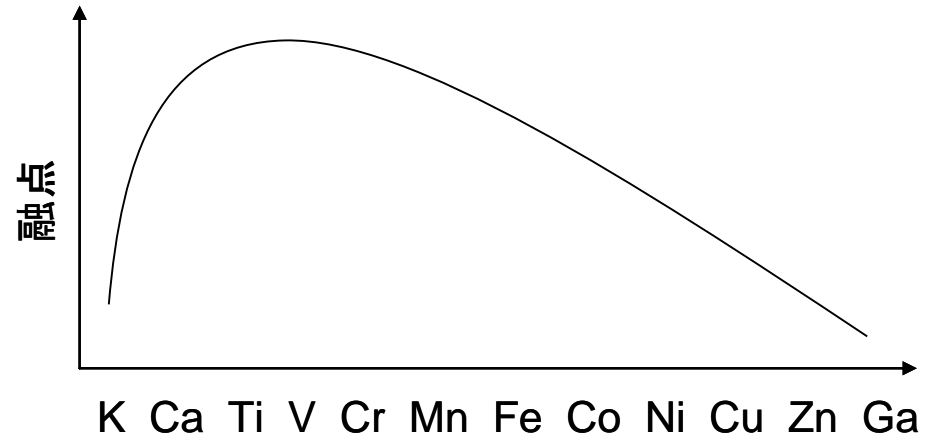
立方最密充填
+ $1/8$ の四面体空隙カチオン
+ $1/4$ の八面体空隙カチオン

おおくの複雑な結晶構造も簡単に分類できる。
最密充填(アニオン) + 空隙(カチオン)の関係

金属：結合の大きさ



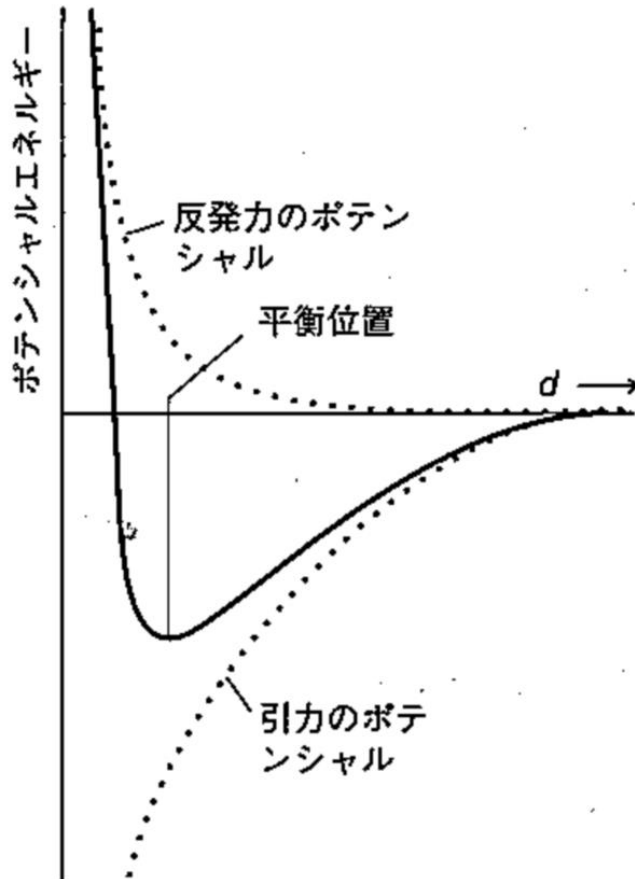
自由電子：イオン芯をつなぐ糊の役割



自由電子の数：2つの効果

- ・最外殻にある電子数
- ・有効核電荷が大きいと自由電子数が減る

イオン結晶：結合の大きさ



1. クーロン相互作用(静電相互作用)
引力(&斥力): 80%

$$E_{Coulomb} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i Q_j e^2}{r_{ij}}$$

2. 近接反発相互作用
斥力: 15%

例(経験式)
$$E_{rep.} = \sum_{j \neq i} \frac{\lambda}{r_{ij}^n}$$

3. van der Waals相互作用
引力: 5%

$$E_{vdW} = \sum_{j \neq i} C_{ij} \cdot r_{ij}^{-6}$$

イオン結晶：相互作用について

クーロン相互作用について

【例題】

NaF と MgO の結合安定性について

融点：2852 °C(MgO)と993 °C(NaF)

電子構造はほとんど同じなのに、なぜ融点が違うのか？

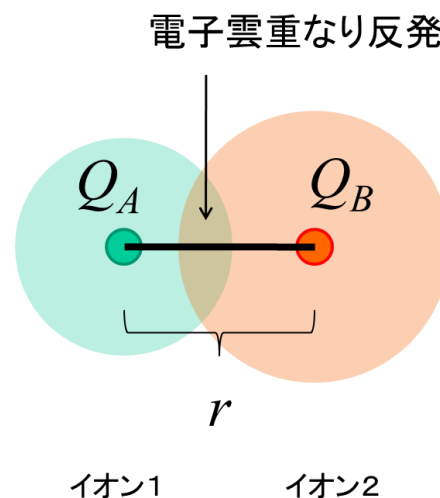
クーロン相互作用が4倍になりイオン結合が安定になるから

$$E_{Coulomb} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i Q_j e^2}{r_{ij}}$$

イオン結晶：相互作用について

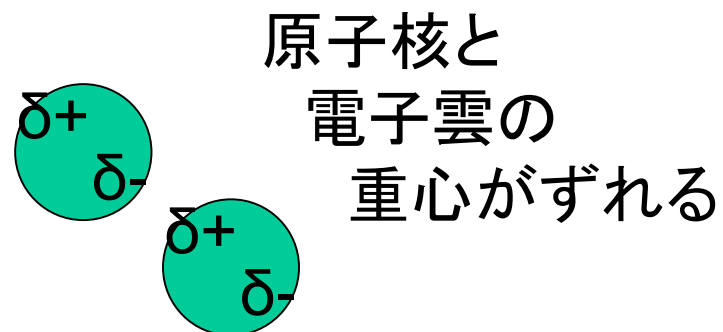
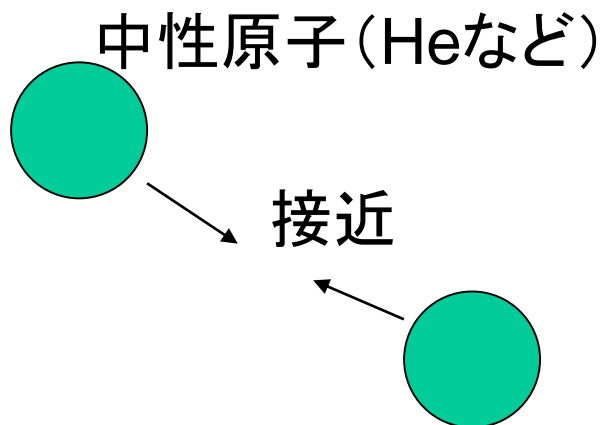
近接反発相互作用

→ 電子雲重なり



van der Waals相互作用

→ 誘起双極子



無機結晶に関するPaulingの法則

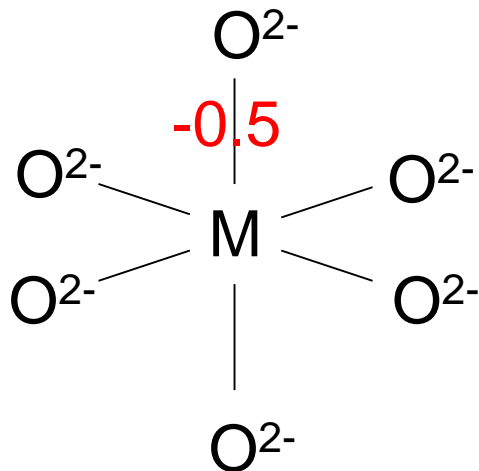
1. Pauling の第1 則：各陽イオンのまわりに、陰イオンが配位して多面体をつくる。その場合の陽イオン– 陰イオン間の距離はそれらの半径の和により、また陽イオンの配位数は陽イオンと陰イオンの半径比により決まる。
2. Pauling の第2 則（静電原子価則）：安定な構造においては、陰イオンを取り囲むすべての隣接した陽イオンから陰イオンにとどく結合の総和が陰イオンのもつ電荷に等しい。すなわち安定な構造では、それぞれのイオンのもつ電荷が可能なかぎり最近傍のイオンのもつ逆の電荷によって中和されている。言い換えれば電気的なひずみが可能な最小体積に局限されることによって、静電的なポテンシャル・エネルギーが最低になっている。
3. Pauling の第3 則：構造中での2 個の陰イオン多面体に共通な稜、とくに共通な面の存在は、その構造を不安定にする。この効果は高い原子価と少ない配位数をもつ陽イオンにおいて大きく、とりわけ半径比がその多面体の安定度の最低値に近いときに大きい。

静電原子価則

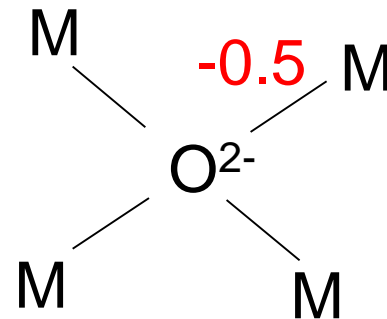
価数を見積もるクイズ

MとOからなる酸化物において、

- ・MはOと6配位で結合
- ・OはMと4配位で結合しているとき、
Mの価数を推測せよ



$$0.5 \times 6 = 3$$



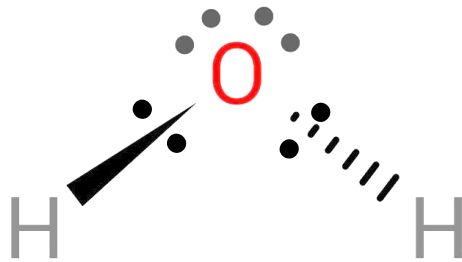


その2. 共有結合

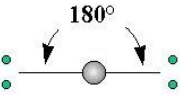
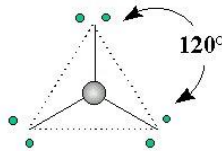
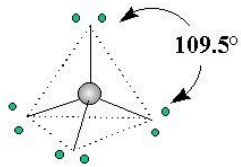
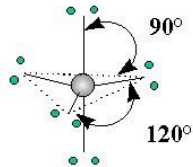
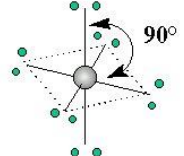
分子の形： VSEPR理論

電子対が何方向に広がっているか？

H₂Oの場合は4方向

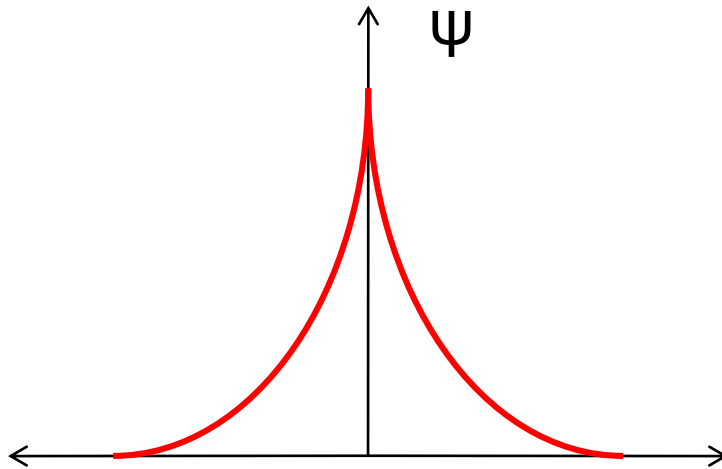
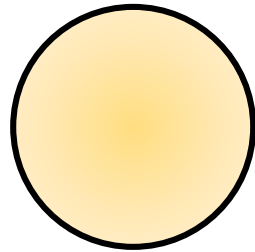


水はなぜ折曲

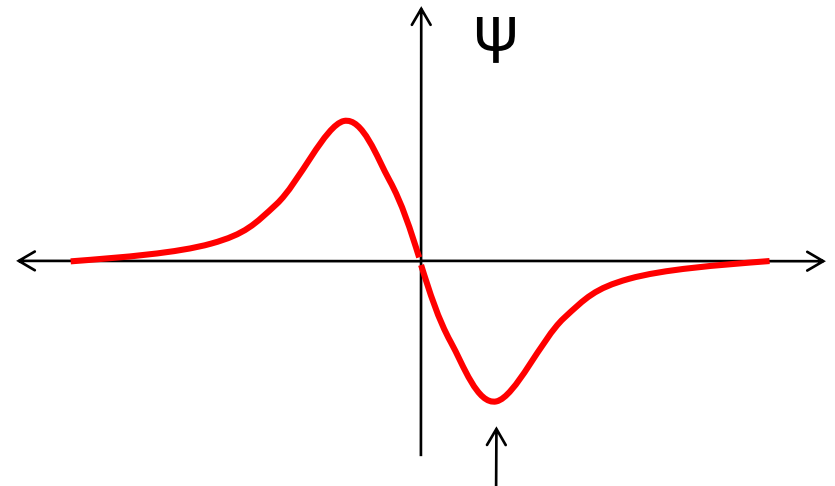
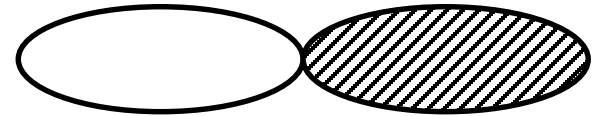
Number of electron pairs	Arrangement of electron pairs	Electron-pair geometry	Predicted bond angles
2		Linear	180°
3		Trigonal planar	120°
4		Tetrahedral	109.5°
5		Trigonal bipyramid	90° 120°
6		Octahedral	90°

波動関数の解

1s



2p

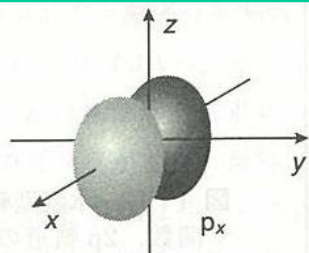


負の値も取り得る！

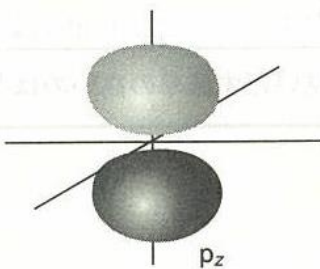
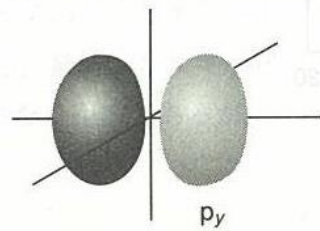
s, p, d 軌道



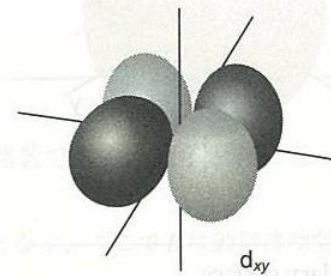
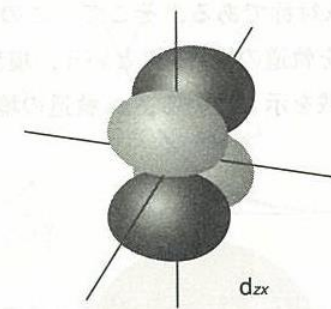
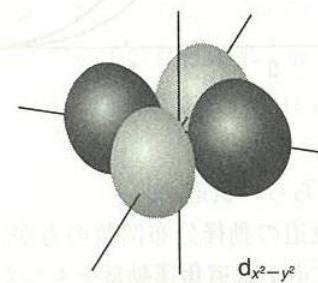
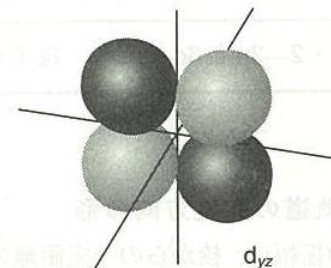
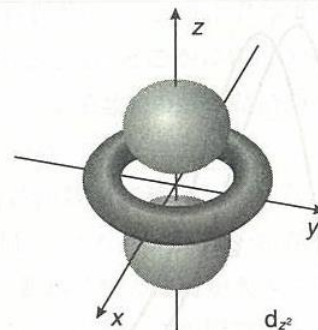
s軌道



p軌道

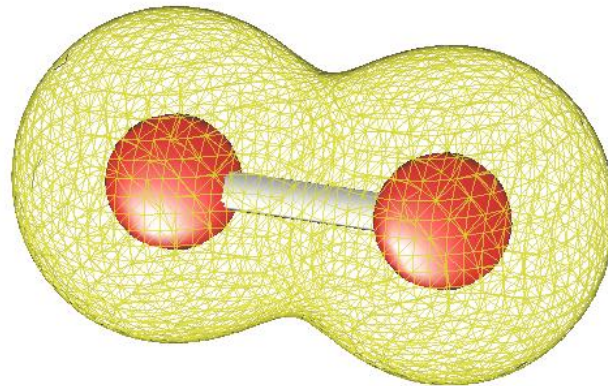


d軌道



波動関数が意味するもの

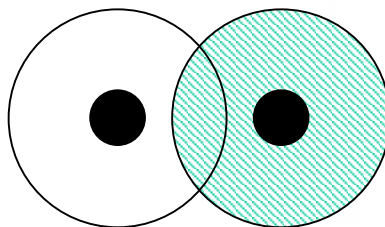
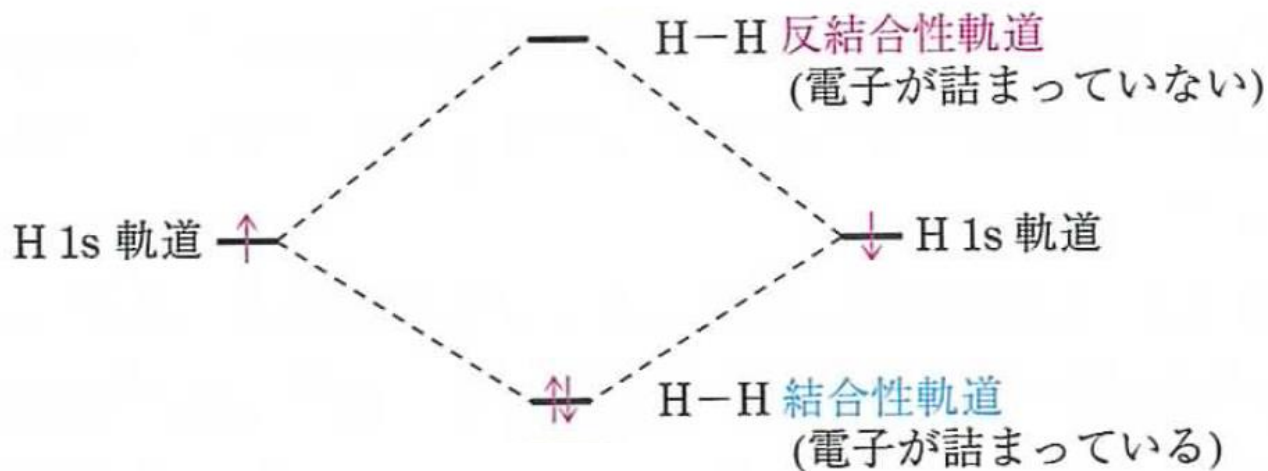
ボルの解釈： 波動関数の2乗は電子密度
波動関数は電子構造の情報を含んでいる。



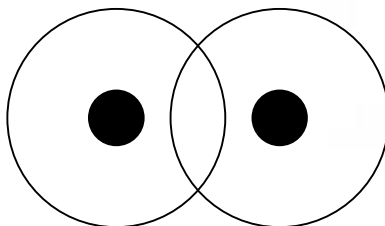
O_2 の電子密度分布の様子

結合性軌道と反結合性軌道の生成

結合する起動エネルギーが近いほど結合性・反結合性軌道のエネルギー差が大きくなる



異符号波動関数の重なりが大きいほど不安定化



同符号波動関数の重なりが大きいほど安定化

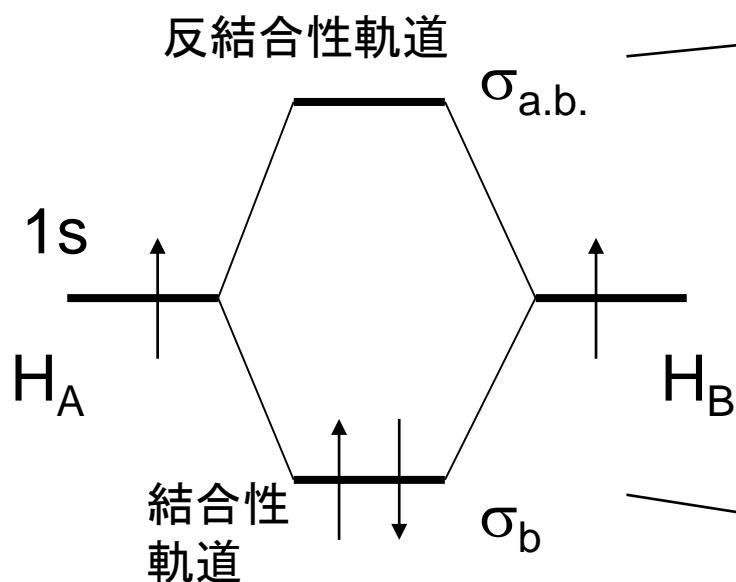
分子軌道法(MO法)

分子軌道の近似:

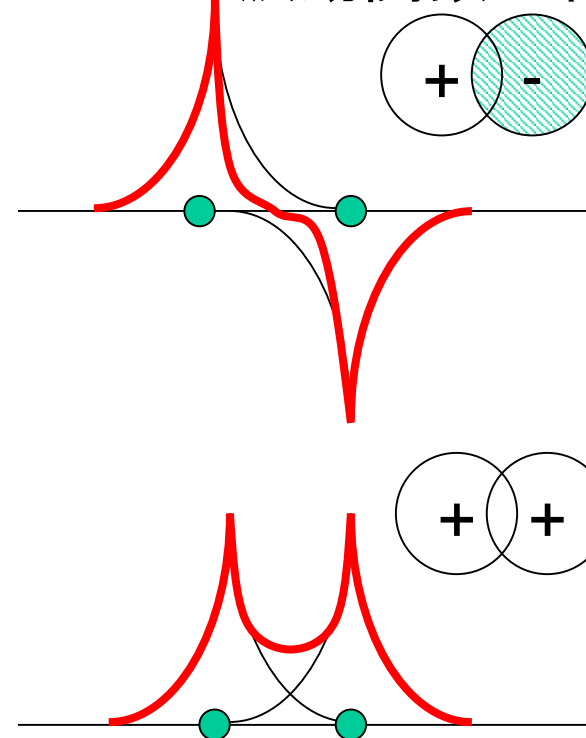
- ・LCAO法 → 分子軌道は原子軌道波動関数の線形和

例えば水素分子 H_2

$$\psi_{MO} = a\phi_{H(A)} \pm b\phi_{H(B)}$$

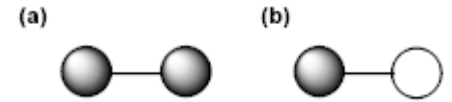


波動関数の符号

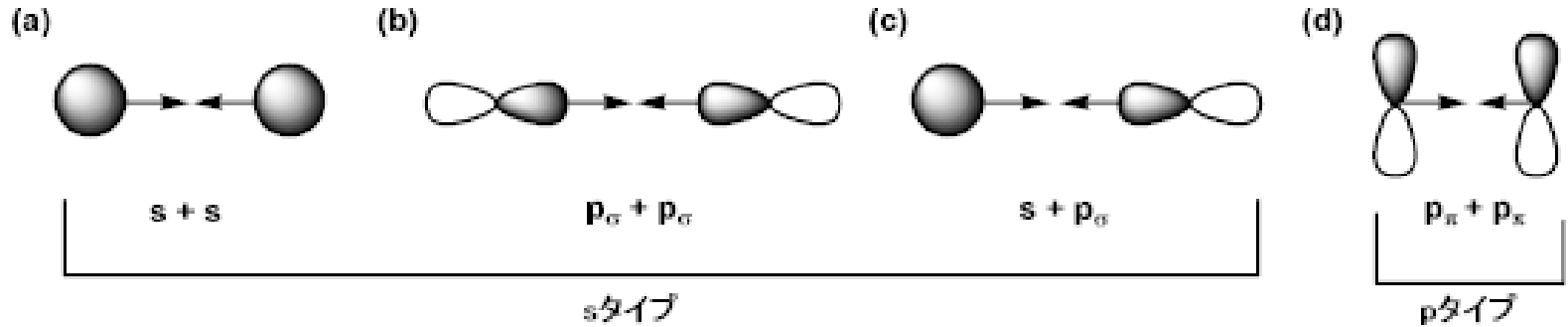


相互作用

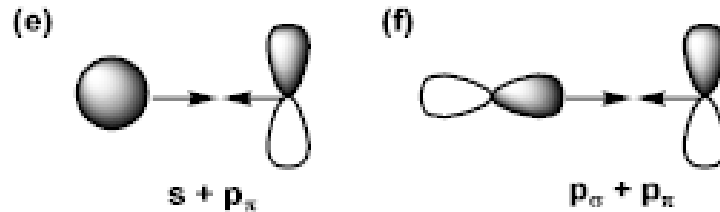
結合性・反結合性



・相互作用する組み合わせ

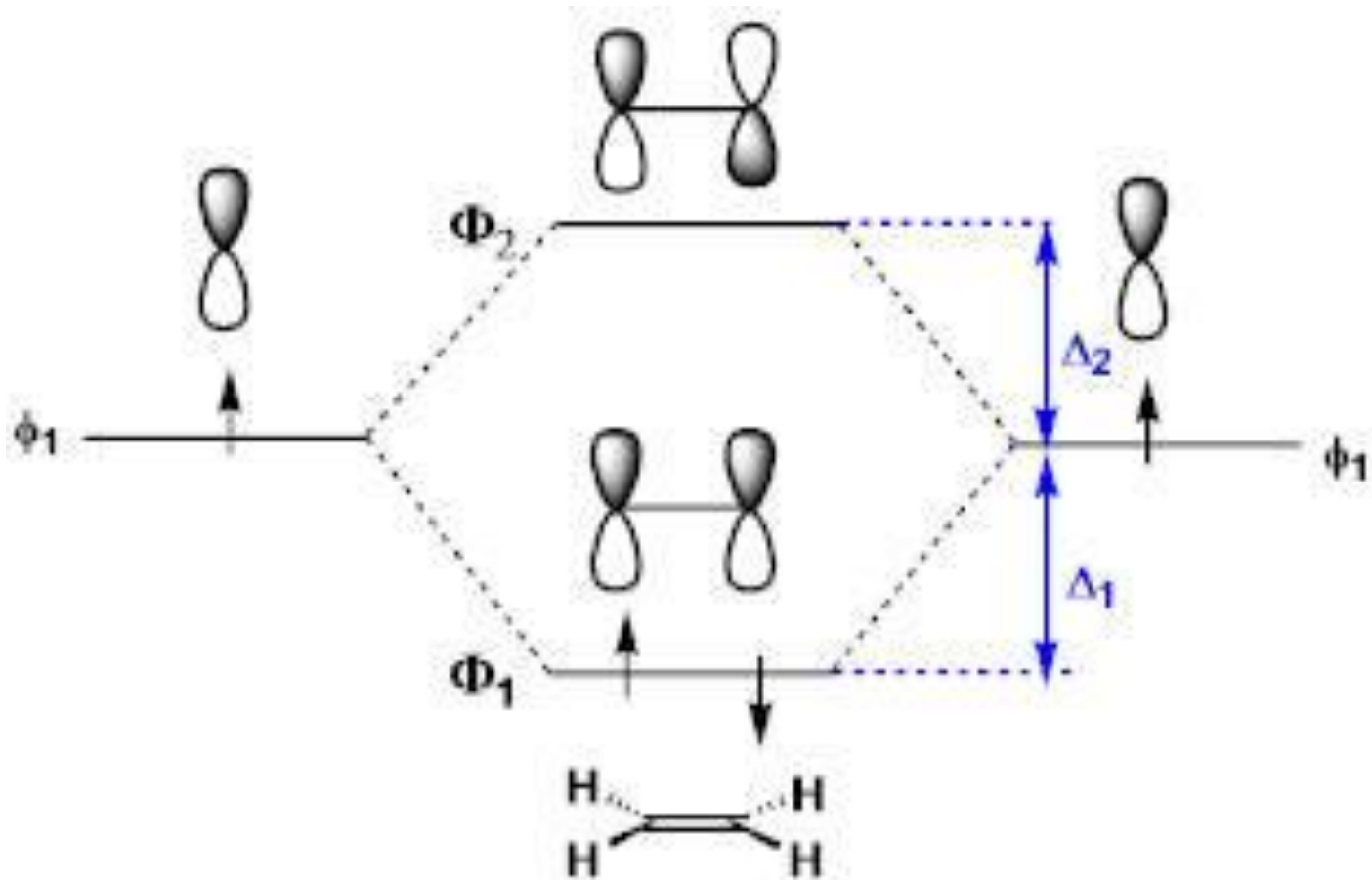


・相互作用しない組み合わせ



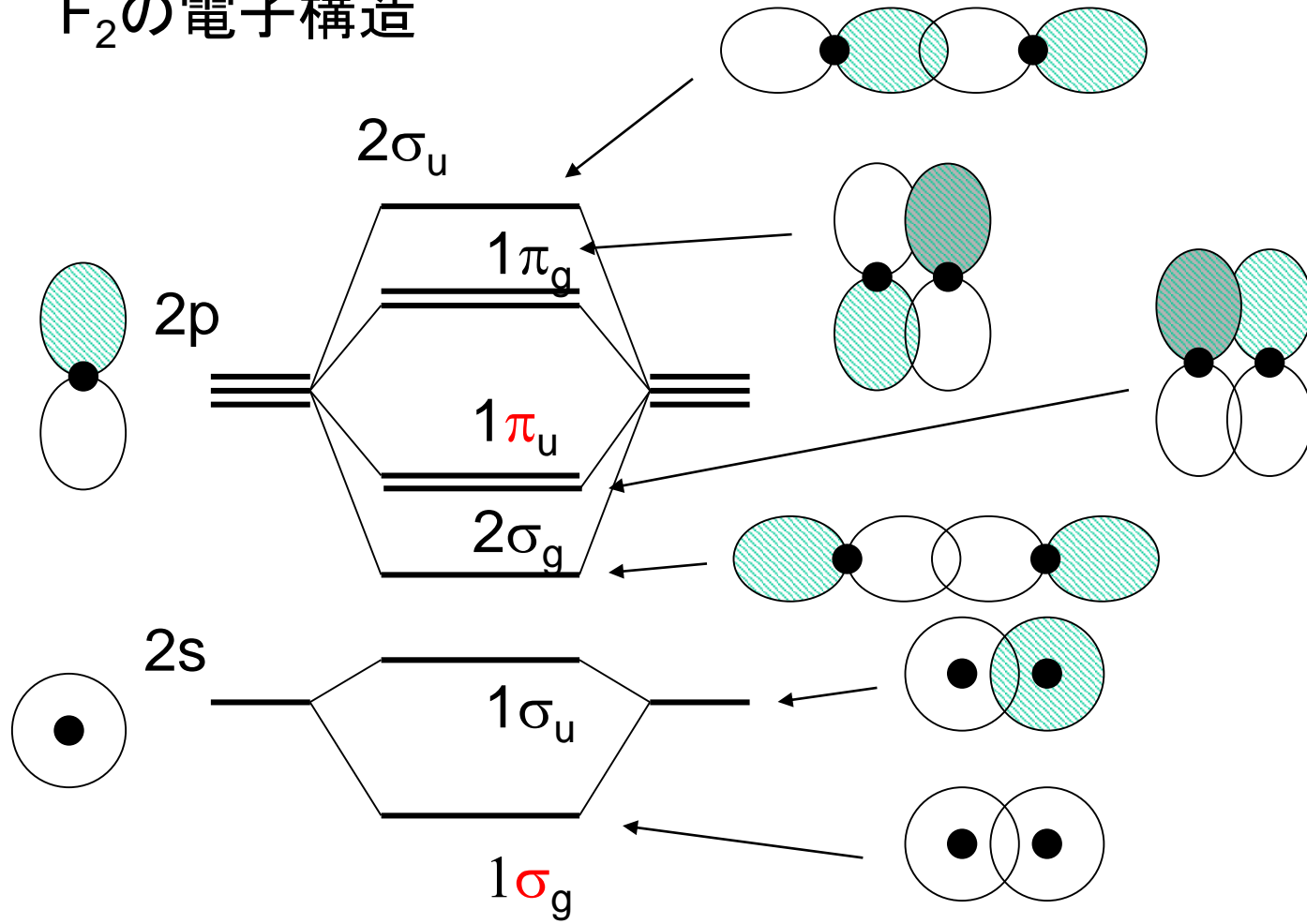
非結合性

p_z 軌道の結合



単純な結合のイメージ

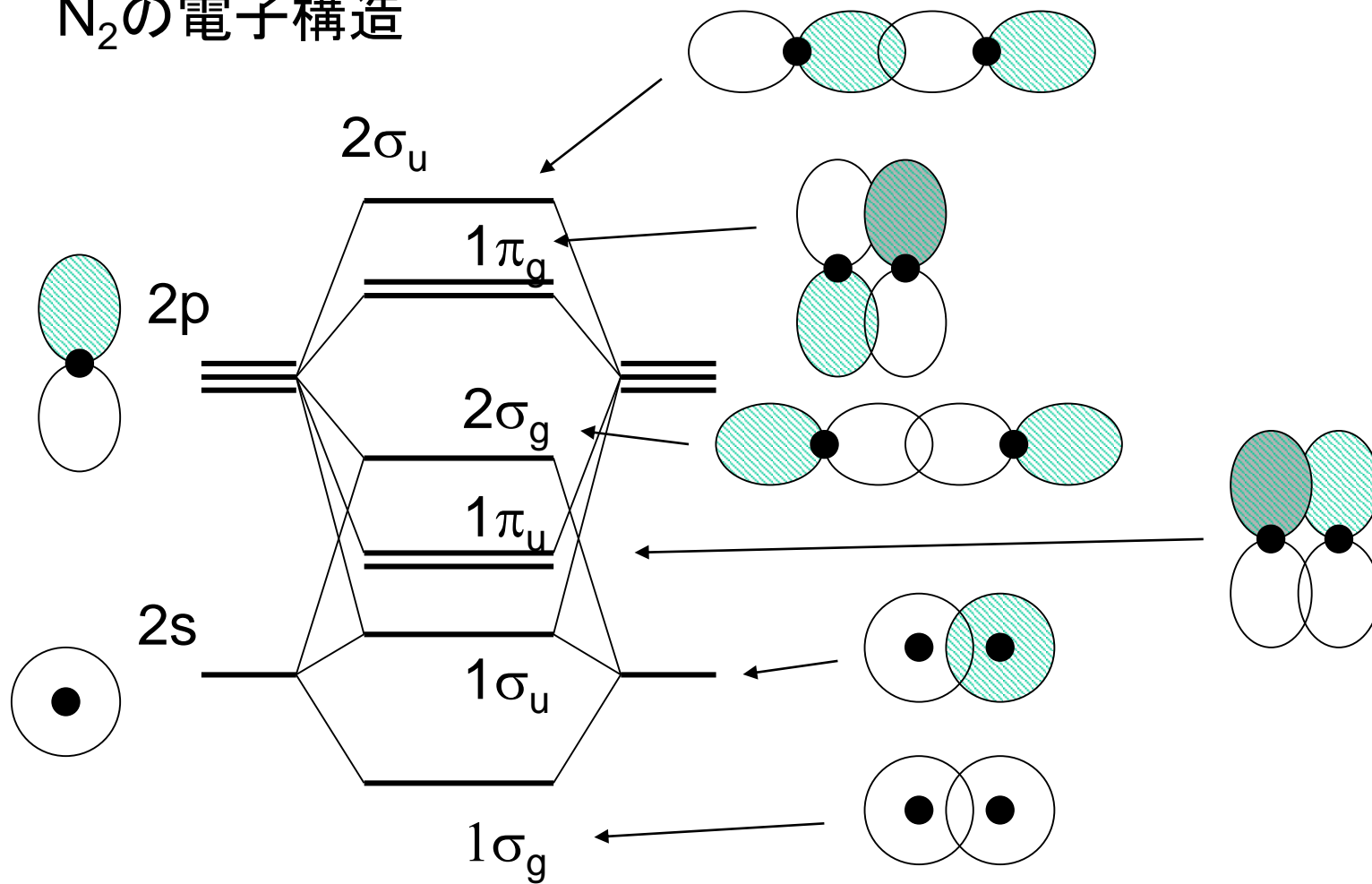
F₂の電子構造



重なりが大きいほどスプリットも大きい

σ結合 π結合

N₂の電子構造

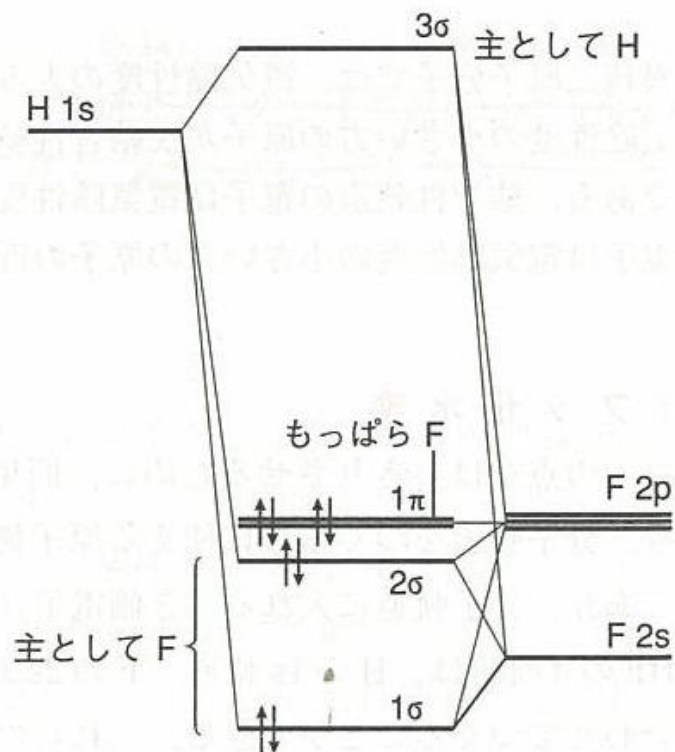


異核二原子分子

HFの軌道図

$$\Psi = c_1 \Phi_H + c_2 \Phi_F$$

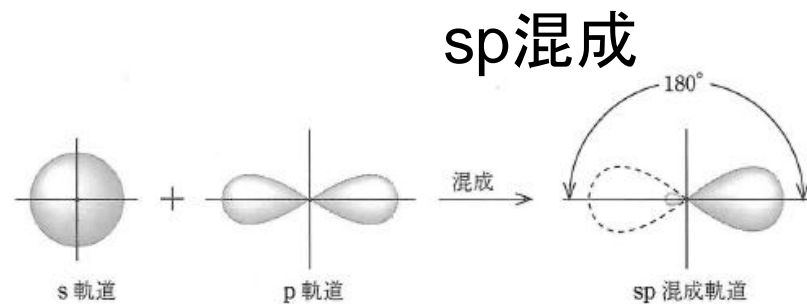
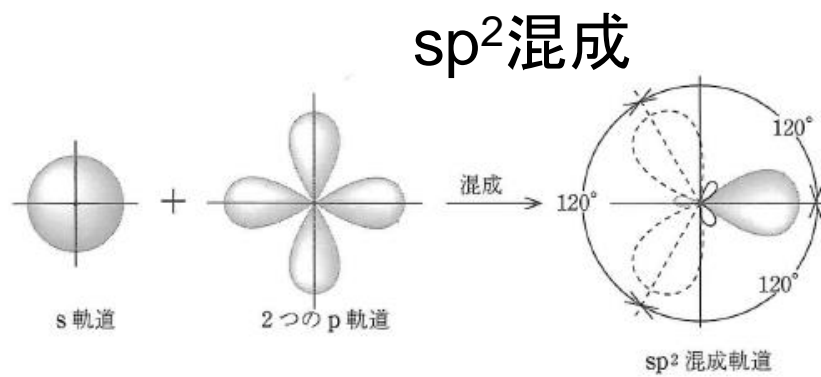
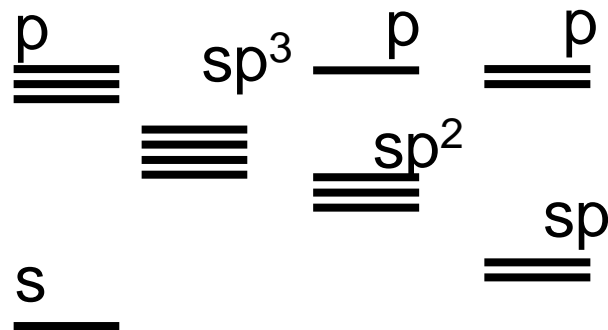
図 3・21 HFの分子軌道エネルギー準位図。原子軌道の相対的位置関係は、原子のイオン化エネルギーを反映している。



混成軌道

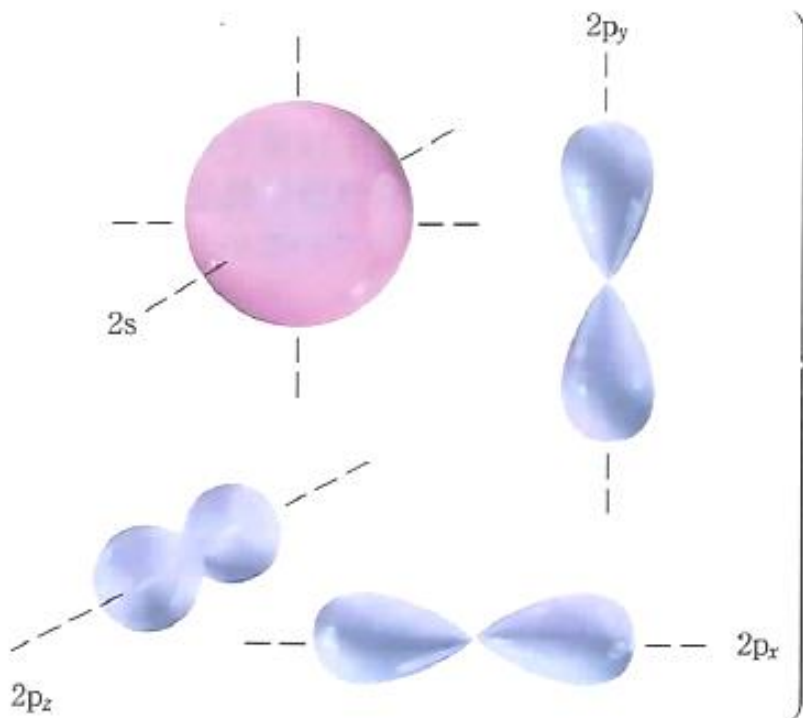


エネルギー ↑



混成軌道

メタンの軌道



$$\Psi = A\Phi(2s) + B\Phi(2p_x) + C\Phi(2p_y) + D\Phi(2p_z)$$



混成

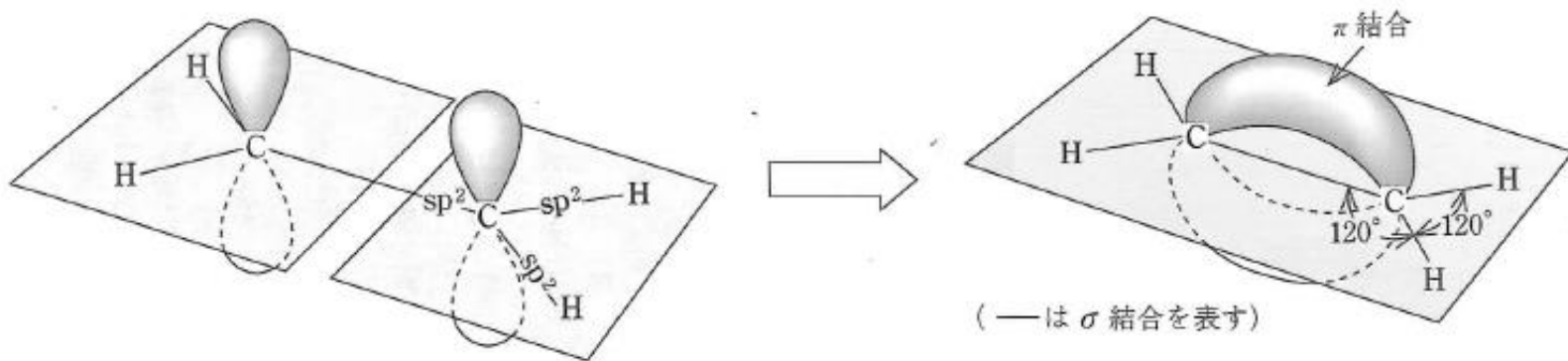


正四面体の
四つの sp³ 軌道



一つの sp³ 軌道

混成軌道



σ 結合は π 結合より一般的に安定

結合	結合エネルギー [kJ/mol]	結合距離 [nm]
C-C	350	0.15
C=C	610	0.13
C≡C	830	0.12

700 kJ/molのはず

クイズ

