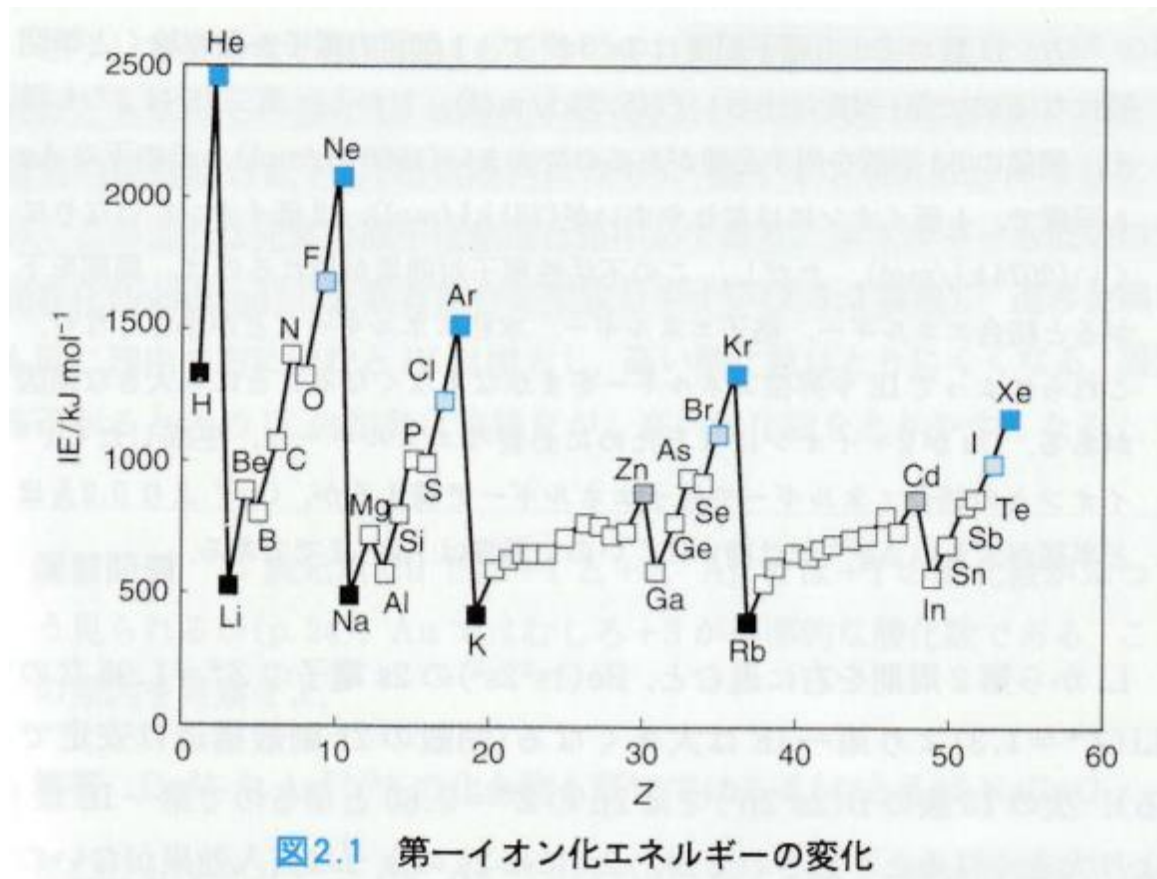
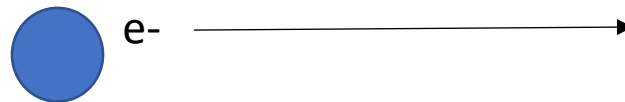


原子の結合に関する基礎知識

参考資料：「はじめて学ぶ大学の無機化学」（化学同人）

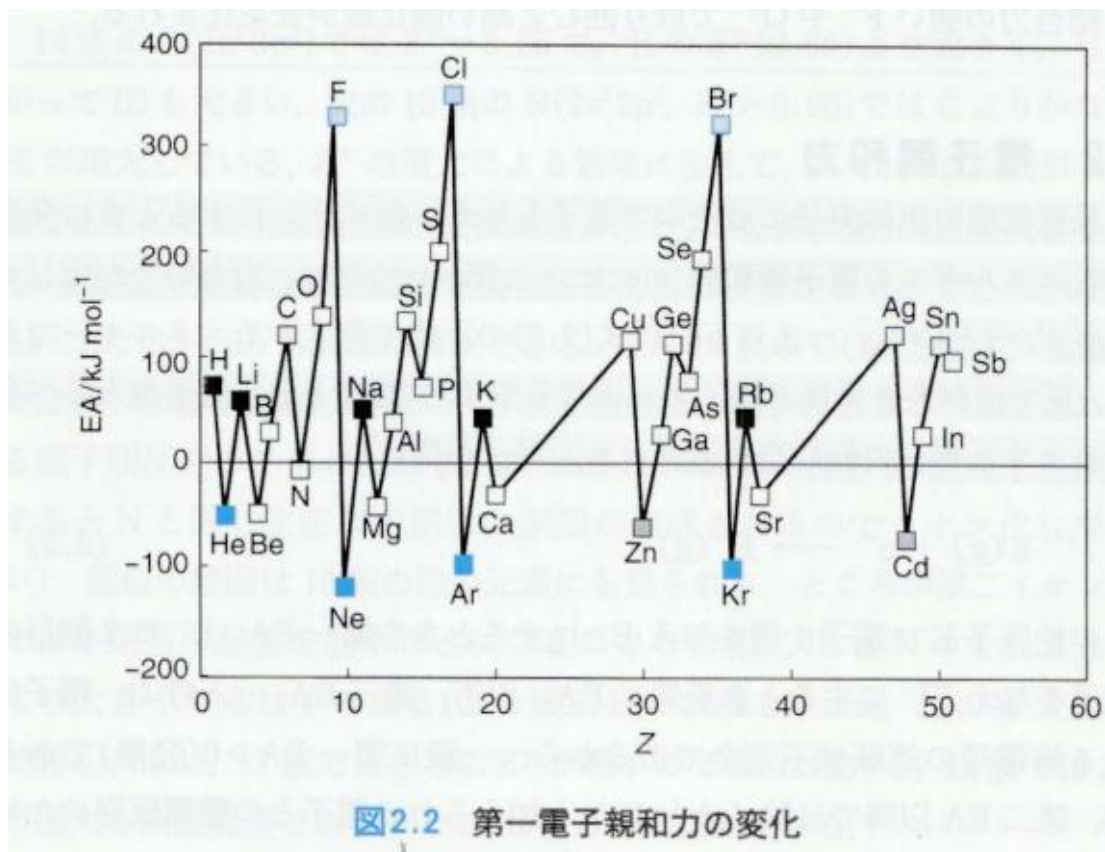
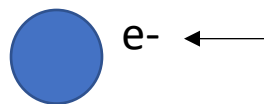
イオン化エネルギー

基底状態にある気体状の原子から真空中で電子1個を取り除いて陽イオンにするのに必要なエネルギー。



電子親和力

基底状態の気体原子に真空中で電子を与え、陰イオンにするときに発生するエネルギー。



電気陰性度

分子中で結合に使われる電子密度をその原子の方に引き寄せる能力の尺度。

表2.3 Pauling および Allred-Rochow の電気陰性度

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20 2.20																	He 5.50
2	Li 0.98 0.97	Be 1.57 1.47											B 2.04 2.01	C 2.55 2.50	N 3.04 3.07	O 3.44 3.50	F 3.98 4.10	Ne 4.84
3	Na 0.93 1.01	Mg 1.31 1.23											Al 1.61 1.47	Si 1.90 1.74	P 2.19 2.06	S 2.58 2.44	Cl 3.16 2.83	Ar 3.20
4	K 0.82 0.91	Ca 1.00 1.04	Sc 1.36 1.20	Ti 1.54 1.32	V 1.63 1.45	Cr 1.66 1.56	Mn 1.55 1.60	Fe 1.83 1.64	Co 1.88 1.70	Ni 1.91 1.75	Cu 2.00 1.75	Zn 1.65 1.66	Ga 1.81 1.82	Ge 2.01 2.02	As 2.18 2.20	Se 2.55 2.48	Br 2.96 2.74	Kr 3.0 2.94
5	Rb 0.82 0.89	Sr 0.95 0.99	Y 1.22 1.11	Zr 1.33 1.22	Nb 1.60 1.23	Mo 2.16 1.30	Tc 1.90 1.36	Ru 2.20 1.42	Rh 2.28 1.45	Pd 2.20 1.35	Ag 1.93 1.42	Cd 1.69 1.46	In 1.78 1.49	Sn 1.96 1.72	Sb 2.05 1.82	Te 2.10 2.01	I 2.66 2.21	Xe 2.66 2.40
6	Cs 0.79 0.86	Ba 0.89 0.97	La 1.10 1.08	Hf 1.30 1.23	Ta 1.50 1.33	W 2.36 1.40	Re 1.90 1.46	Os 2.20 1.52	Ir 2.20 1.55	Pt 2.28 1.44	Au 2.54 1.42	Hg 2.00 1.44	Tl 2.04 1.44	Pb 2.33 1.55	Bi 2.02 1.67	Po 2.00 1.76	At 2.20 1.90	Rn 2.06
7	Fr 0.70 0.86	Ra 0.90 0.97	Ac 1.10 1.00															

上段は Pauling の値, 下段は Allred-Rochow の値.

結合エネルギー

表2.9 原子間の単結合エネルギー (kJ/mol)

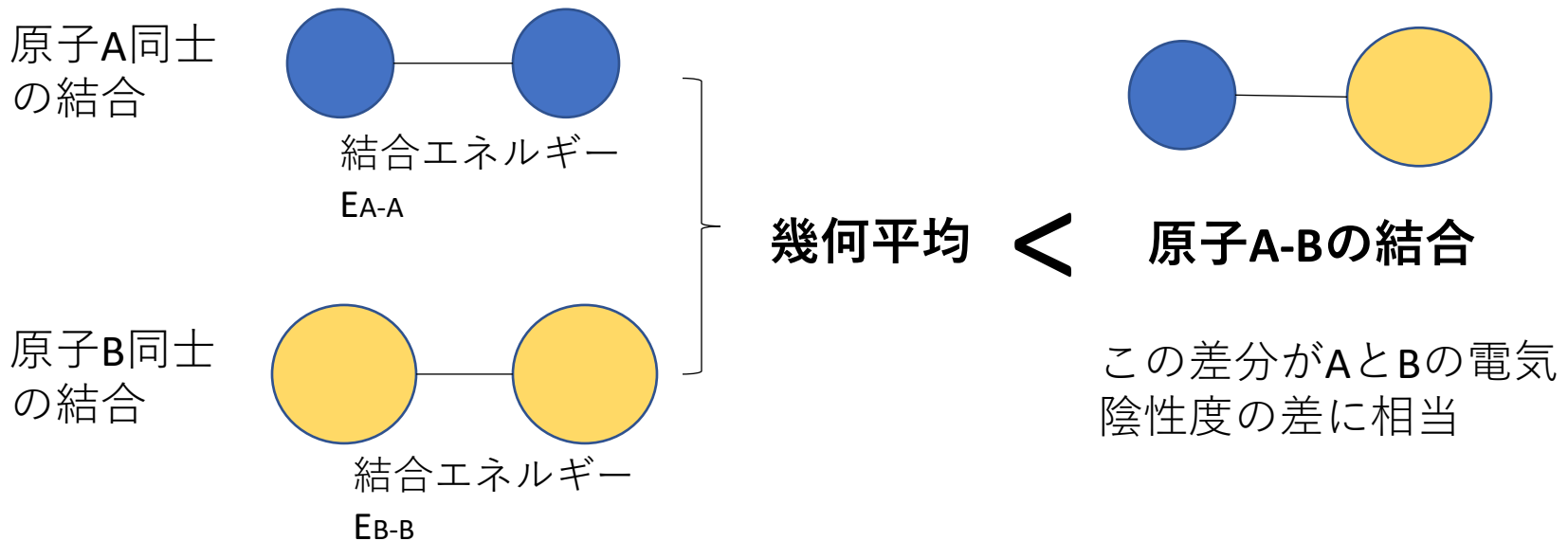
	H	C	Si	Ge	N	P	As	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H	436	414	318	285	389	326	297	459	347	317	569	432	366	298
C		347	305	245	305	268	201	358	272	243	490	326	272	240
Si			226	176	335	—	—	452	226	—	598	402	310	234
Ge				188	255	—	—	360	—	—	473	339	280	213
N					159	~200	—	163	—	—	280	188	—	—
P						239	—	368	—	—	498	322	268	184
As							180	331	—	—	464	310	255	180
O								142	—	—	185	205	—	201
S									264	—	326	255	213	—
Se										172	285	243	—	—
F											158	255	238	278
Cl												242	218	209
Br													192	176
I														151

多重結合

C=C 598, C≡C 813, C≡O 1072, C=O 800^{a)}, C=N 616,
C≡N 866, N=N 418, N≡N 946, Si=Si 315, Si=O 640,
Ge=Ge 272, P=P 310, P≡P 481, O=O 495, S=S 431

a) 有機物では 745 kJ/mol.

Paulingの電気陰性度の考え方

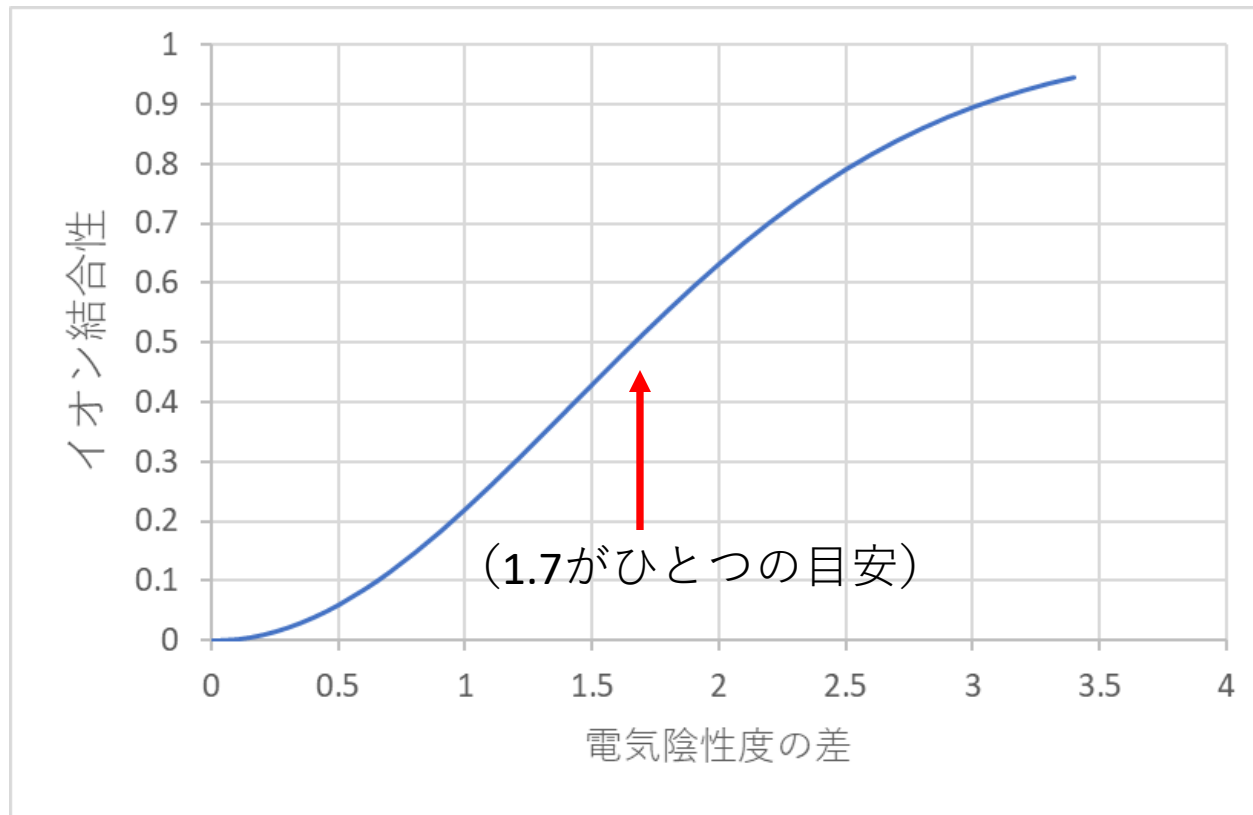


$$96.5 \text{ (kJ/mol)} \times (\chi_A - \chi_B)^2 = E_{A-B} - (E_{A-A} \times E_{B-B})^{1/2}$$

(Fの $\chi=3.98$ を基準として決める)

イオン結合性

電気陰性度の差が大きい原子同士の結合はイオン性が高い。

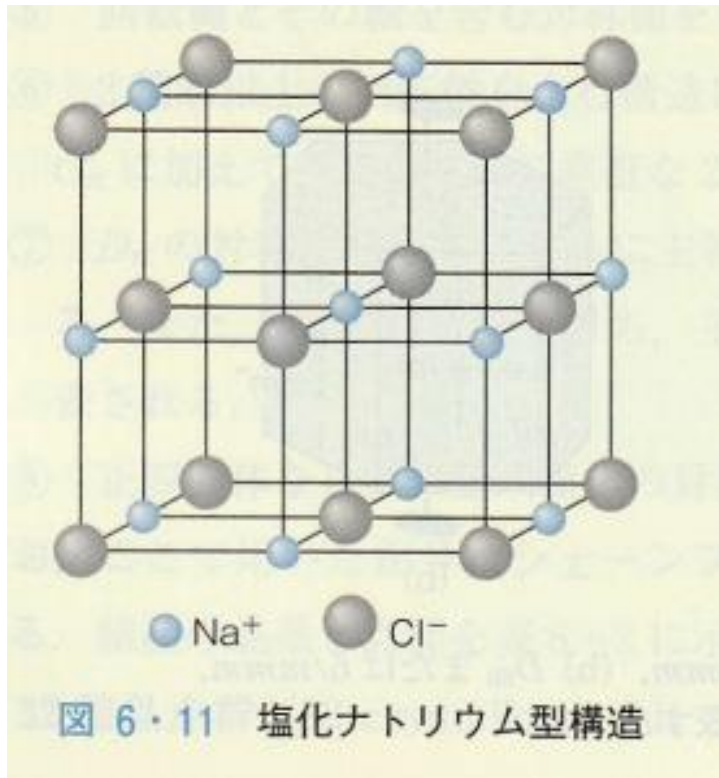


提案されているイオン結合の大きさを見積もる計算式

$$1 - \exp\{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2\}$$

結晶の格子エネルギーと融点の推定

(同じ結晶構造同士で比較する場合)



イオン間の静電相互作用の
大きさが、格子エネルギー
推定の根拠となる

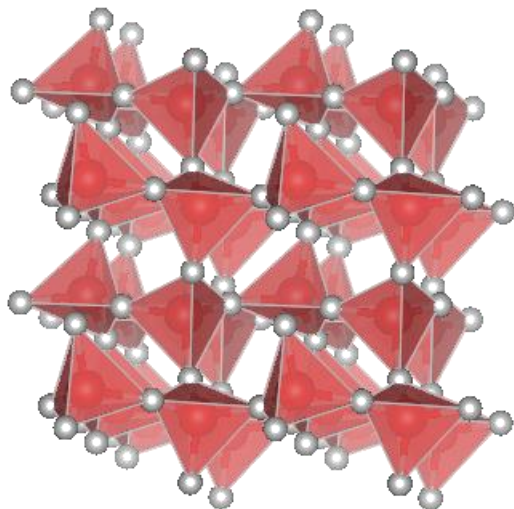
$$Z^+Z^-/r$$

イオンの電荷 (Naは+、
Mgは2+など)

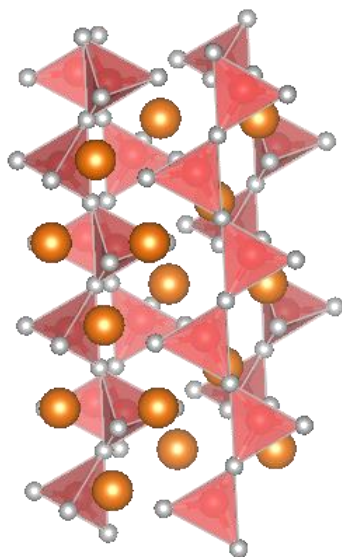
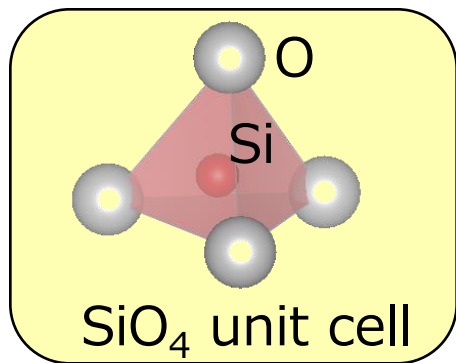
イオン間
距離

格子エネルギーが大きいと、
融点は高くなる傾向にある

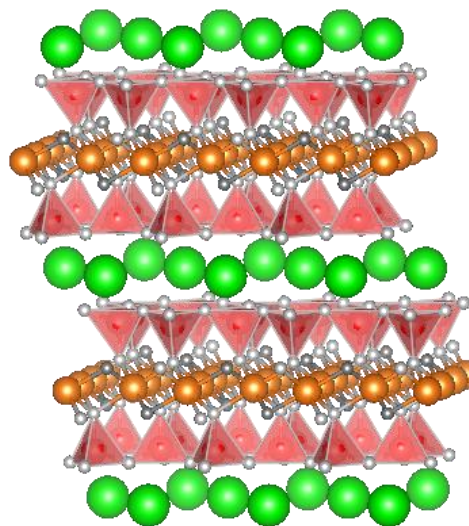
ケイ酸塩結晶の構造



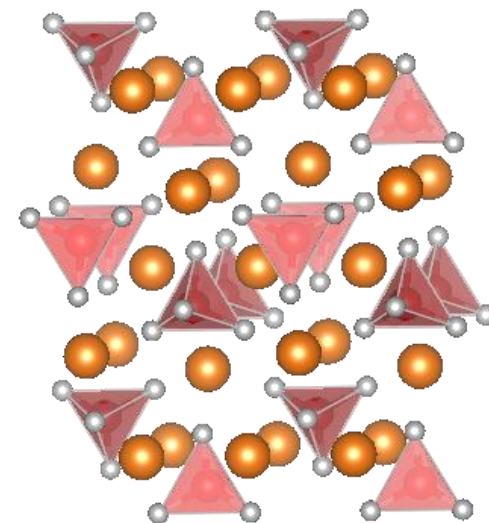
Cristobalite (SiO₂)
Framework Silicate



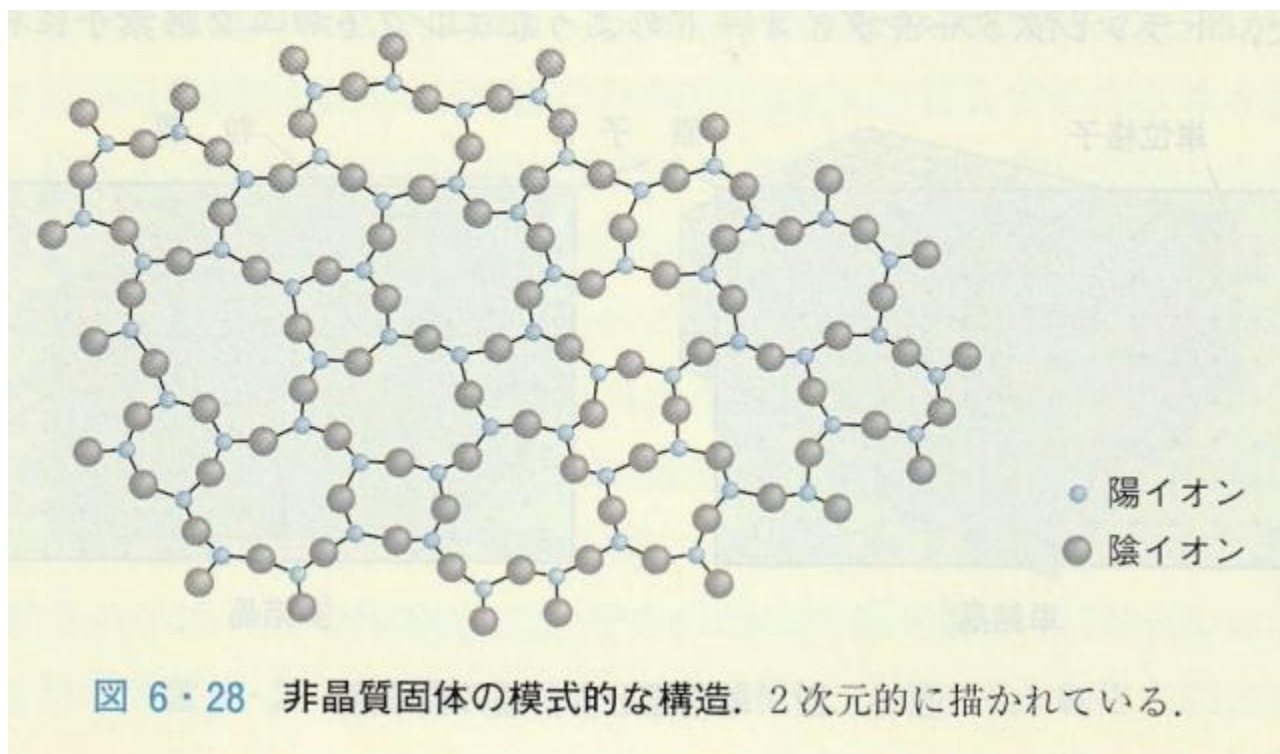
Enstatite (MgSiO₃)
Chain Silicate



Fluorophlogopite
(KMg₃AlSi₃O₁₀F₂)
Sheet Silicate



Forsterite (Mg₂SiO₄)
Ring Silicate



演習問題

回答は全てLETUSの所定の場所に入力してください。

期限は10月18日0:00とします。

演習問題1

次の結合のイオン結合性を見積もりなさい。

- Al-O
- Mg-O
- Ca-O

* Paulingの電気陰性度の値から、講義で解説した式を使って計算すること。小数点以下は四捨五入して、整数の%で回答して下さい。

演習問題2

Hの電気陰性度を、単結合強度のデータから、Paulingの式を使って計算しなさい。

* 講義で解説した式を使って計算すること。

演習問題3

次の化合物はいずれもNaCl型の結晶構造を持つ。それぞれの格子エネルギーの大きさを推定し、下記の選択肢の中から選びなさい。また、融点が一番高い化合物はどれか、推定しなさい。

- NaCl
- NaF
- LiF
- MgO

格子エネルギーの選択肢： 3824, 1045, 904, 786 (kJ/mol)
--

ヒント：Shannonのイオン半径からイオン間距離を計算し、静電相互作用の大きさを推定する。

演習問題4

コランダム（ α - Al_2O_3 ）の結晶構造を調べたところ、下記のデータを得た。このデータをもとに、コランダム（ α - Al_2O_3 ）の理論密度を計算しなさい。

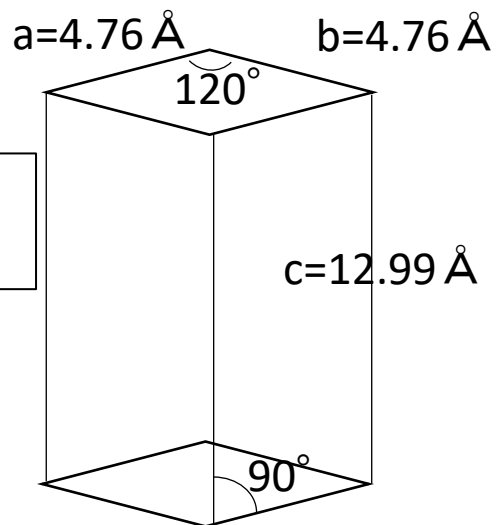
コランダム（ α - Al_2O_3 ）の結晶データ (CIF 1000017)	
cell_angle_alpha	90
cell_angle_beta	90
cell_angle_gamma	120
cell_length_a	4.76
cell_length_b	4.76
cell_length_c	12.99

アボガドロ数 N_A は $6.02 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})$ 、酸素の原子量は16.00、アルミニウムの原子量は26.98とする。

解答は小数点以下3桁目までで記入してください。
(小数点4桁目を四捨五入。単位は g/cm^3 とする)

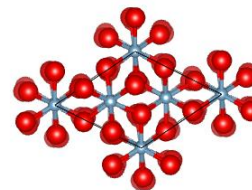
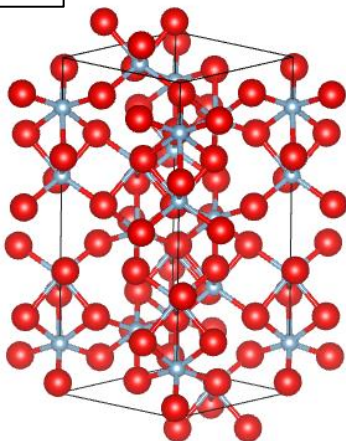
問題4解答のヒント

コランダム
の
ユニットセル



ユニットセル中
には Al_2O_3 が**6分子**
含まれる。

VESTAで描い
た結晶構造



赤=酸素原子

水色=アルミニ
ウム原子

