

## II 元素の性質と周期性

### 5. 結合エネルギー

#### (2) 典型元素の傾向

#### ② 典型元素の異核原子間結合

A-B間の単結合エネルギー  $\geq$  A-A間, B-B間の単結合エネルギーの平均値

A, Bの電気陰性度の差によるイオン結合性の付加

(例) C-Cl結合E (326 kJ/mol) > 平均値 (相乗 290 kJ/mol, C-C: 347 kJ/mol, Cl-Cl: 242 kJ/mol)

A固定 + B同族で周期番号増加  $\Rightarrow$  結合E  $\rightarrow$  小

(例) ハロゲン化水素

原子径: 大

結合距離: 増大

原子価軌道: 広

軌道の重なり: 減少

電氣的に陽性

軌道の重なり: 減少

表2.9 原子間の単結合エネルギー (kJ/mol) (pp. 48)

	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



## II 元素の性質と周期性

### 5. 結合エネルギー

#### (3) その他の結合エネルギー

##### ③ 遷移元素

同族では周期が下がるほどM-L結合Eは大

原子価軌道

s, p 軌道の収縮



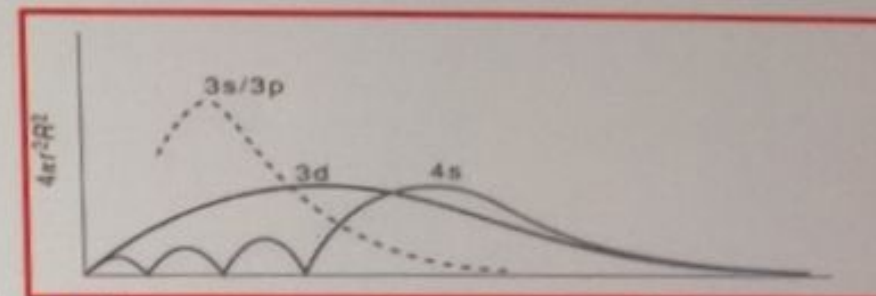
d, f 軌道: 広



軌道の重なり: 増大



同じnではd 軌道がs, p 軌道より外側にある



##### ④ 多重結合

$\pi$ 結合(p, d軌道) >  $\sigma$ 結合(d軌道)

第2周期の $\pi$ 結合大

結合軌道が近接・集中



$O=O > S=S, N=N > P=P$

周期番号が増加 →  $\pi$ 結合しない



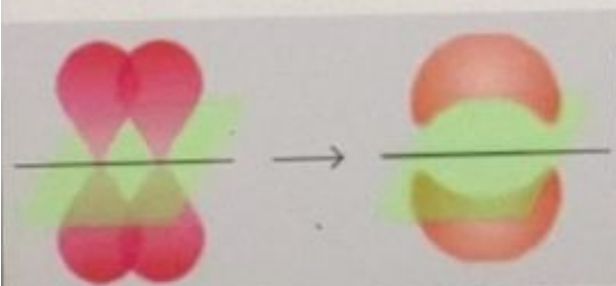
結合距離 → 長, 原子価軌道 → 広

495    431    418    310 kJ/mol

142    264    159    239 kJ/mol

単結合の場合は大小関係が逆

孤立電子対間の静電反発



p - p ( $\pi$ )



## II 元素の性質と周期性

### 5. 結合エネルギー

#### 演習問題2

炭素とハロゲン元素(FとCl)との化学結合について、原子間の単結合エネルギーの値をもとに、イオン結合性の強さがどちらのハロゲン元素との結合で大きいのか、説明してみよう。

表2.9(教科書pp. 48)の値を用いること

ポーリング (Pauling) の電気陰性度においてイオン性安定化エネルギー $\Delta_{A-B}$  :

$$\text{イオン性安定化エネルギー} : \Delta_{A-B} = E_{A-B} - (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2}$$

A-B	C-F	C-Cl
$E_{A-A}$ (kJ/mol)	347	347
$E_{B-B}$ (kJ/mol)	158	242
$E_{A-B}$ (kJ/mol)	490	326
$\Delta_{A-B}$	255.9	36.2

異核2原子間の結合エネルギーが、等核2原子間の結合エネルギーの平均値より大きくなっているC-Fの方が、イオン結合性が強いと考えられる。





## II 元素の性質と周期性

### 5. 結合エネルギー

#### 演習問題3

炭素とハロゲン元素(FとCl)との原子間のイオン結合性がどちらのハロゲン元素との結合で大きくなるか、構成元素の電気陰性度の差から考えてみよう。

表2.3 (教科書 pp. 29) のPaulingの電気陰性度の値を用いること。

$|\chi_A - \chi_B| < 1.7$  : 幾分かのイオン結合性を持つ共有結合

$|\chi_A - \chi_B| > 1.7$  : イオン結合性が主となる

A-B	C-F	C-Cl
$\chi_A$	2.55	2.55
$\chi_B$	3.98	3.16
$ \chi_A - \chi_B $	1.43	0.61
イオン結合性	強い	弱い



# 化学結合の考え方について

ルイス構造(ルイスの理論):粗い近似

- ・ 経験則に基づき、単純でわかりやすい。
- ・ 例外が多く、実物とのズレも大きい。

原子価結合法(VB法):原子軌道+電子の非局在化

- ・ 原子の性質を強く残す。
- ・ 例外が多く、実物とのズレも大きい。
- ・ 電子が2つの原子の原子軌道を飛び移ることで結合が生じるという考え方。

分子軌道法(MO法):量子論に基づく

- ・ かなり正確だが、計算が複雑で時間がかかる。
- ・ 分子全体に広がった分子軌道に電子が入るという考え方。

# III 原子価結合法と化合物の構造

## 1. ルイス構造とオクテット則

原子が繋がる(結合する)と分子になる  
では、繋がる(結合する)とは何か？

ルイスの解釈: 電子対を2つの原子で共有するのが結合



原子Aと原子Bが電子を1つずつ供給する



電子対を2つの原子が引っ張り合う



原子の間に引力が生じる

**結合**



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 1. ルイス構造とオクテット則

### ルイス構造

分子中では、原子の価電子（最外殻電子）の数は8個になる。

ただし、水素の価電子は2

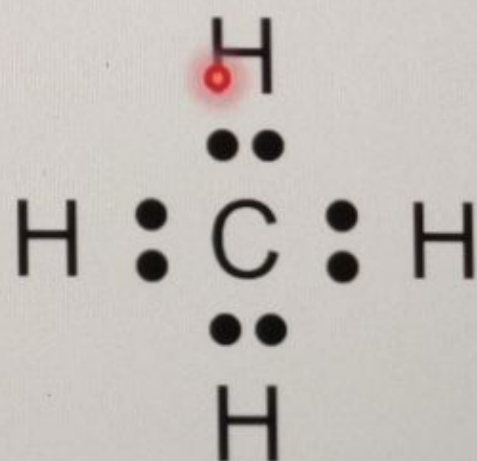
結合に使っている電子対は両方の原子で数える

例えば、

メタン( $\text{CH}_4$ )

水素(H)の価電子:1

炭素(C)の価電子:4



結合は、両方の原子から電子を1つずつ共有

原子ごとに「元から持っている電子の数」が決まっているので、結合を何本作れるのかが決まる。



### Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

#### 1. ルイス構造とオクテット則

ホウ素原子(B): 原子番号5、価電子3 (5個足りない)

→ 「結合を3本つくる」+「電子対を1つもらう」と、周囲の電子が8個になる

炭素原子(C): 原子番号6、価電子4 (4個足りない)

→ 「結合を4本つくる」と周囲の電子が8個

窒素原子(N): 原子番号7、価電子5 (3個足りない)

→ 「結合を3本つくる」と周囲の電子が8個

酸素原子(O): 原子番号8、価電子6 (2個足りない)

→ 「結合を2本つくる」と周囲の電子が8個

塩素原子(Cl): 原子番号9、価電子7 (1個足りない)

→ 「結合を1本つくる」と周囲の電子が8個

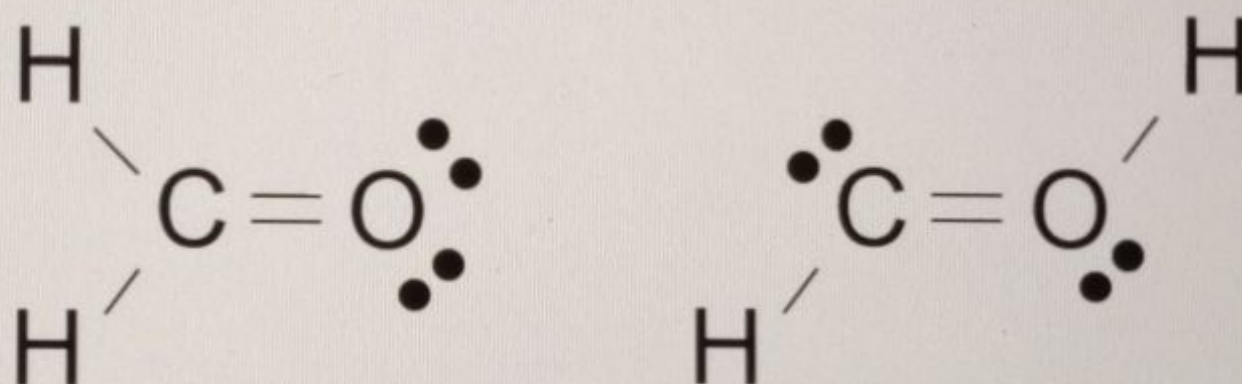


# III 原子価結合法と化合物の構造

## 1. ルイス構造とオクテット則

8電子則だけでは分子の構造は決められない。  
(候補はある程度絞れる)

例えば、ホルムアルデヒド( $\text{CHOH}$ )では、以下の2つの構造を書くことができる。



どちらも8電子則は満たすが、実際の分子構造は左である。

構造が分かっている分子 → ルイス構造

という方向は確実に可能だが、ルイス構造をつくることで分子の形を予測するのはできないこともある。



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 1. ルイス構造とオクテット則

### 補足・注意点

- ・ 8電子に足りない構造があってもよい。  
特に、電気陰性度が小さい原子(そんなに電子を必要としない原子)  
逆に、電気陰性度が大きい原子は、8電子をもつ。
- ・ 8電子を超える電子をもつこともある。  
第3周期以降の元素(硫黄、リンなど)
- ・ ルイスの理論自体が量子論の粗い近似のため、  
それだけでは説明できない分子が存在する。



### Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

#### 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

##### VB法による結合の説明

- ・ A と B、2つの原子が近づくと、原子軌道が重なる。
- ・ 電子は重なった軌道を行き来することができる。  
(Aの原子にいる状態とBにいる状態が「混ざる」)
- ・ この時、電子のエネルギーが下がる。  
(=原子が近づいた方が安定、つまり結合する)



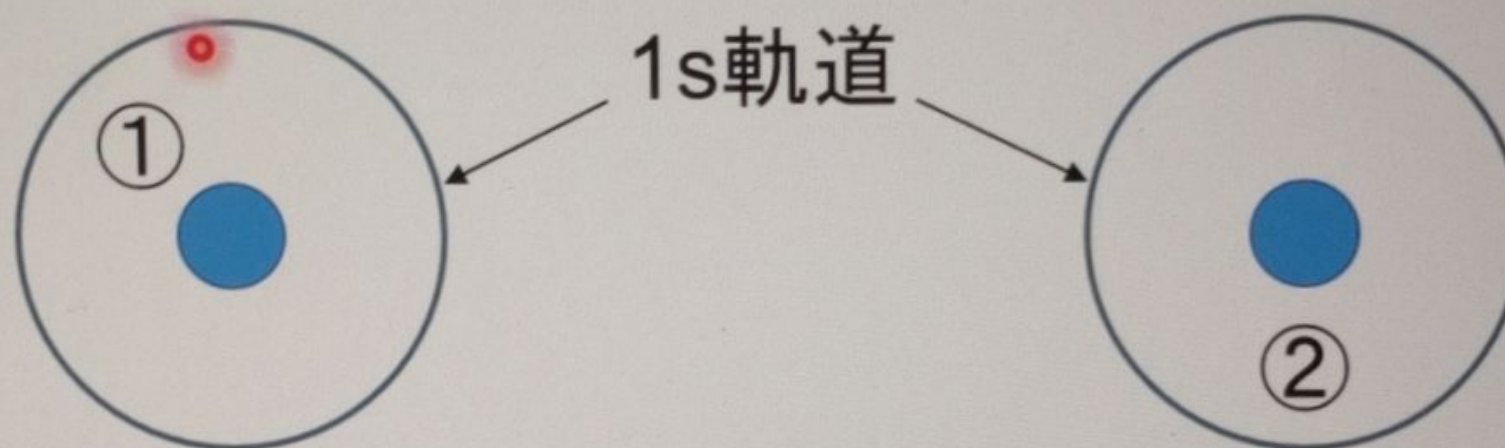


# III 原子価結合法と化合物の構造

## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

一番単純な分子である水素分子を考えてみる。

遠く離れているとき、



①と②は、電子1と電子2を表す

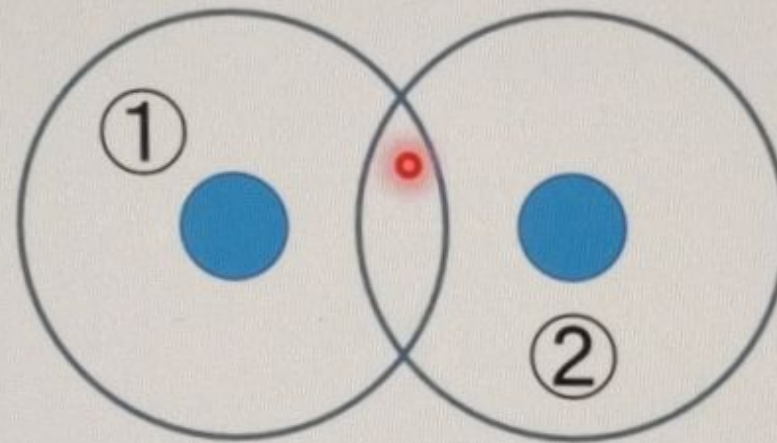
単に水素原子が2つあるだけ



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

原子同士が近づくと、軌道の重なりが大きくなる



### 量子論の重要な特徴1

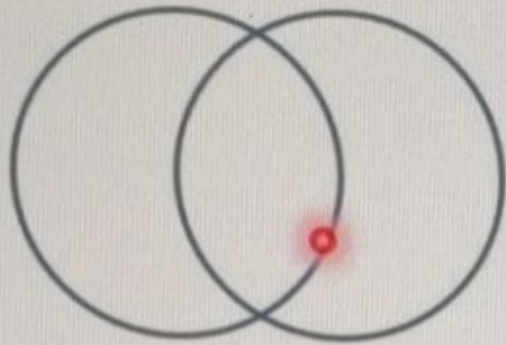
エネルギーが近くて、重なりがある軌道の間を  
電子は飛び移ることができる。  
さらに、重なりが大きい方が飛び移りやすい。



# III 原子価結合法と化合物の構造

## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

「重なりがある」とは、



重なり: 大  
(距離が近い)



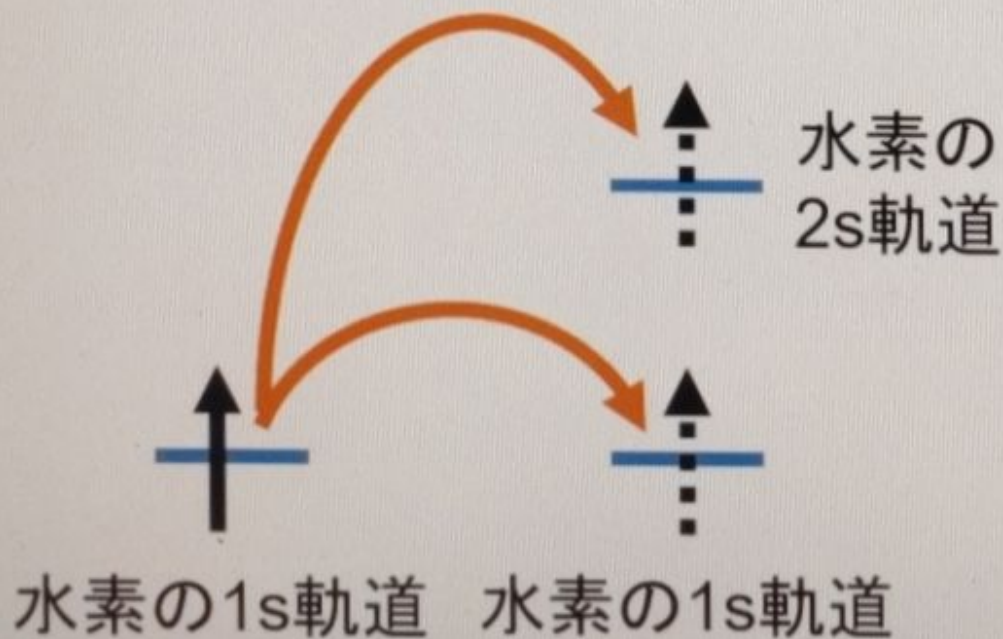
重なり: 小  
(距離が遠い)

\*実際の軌道は薄く無限に広がる



重なり: 中  
( $\pi$ 結合)

「エネルギーが近い」とは、



違うエネルギーの軌道へ移動するには、  
エネルギーを捨てたり、もらう必要がある。  
→ 移動しにくい

エネルギーの近い水素の1s軌道間では電子が  
移動しやすいが、水素の1s-2s間では電子が  
移動しにくい。



# III 原子価結合法と化合物の構造

## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

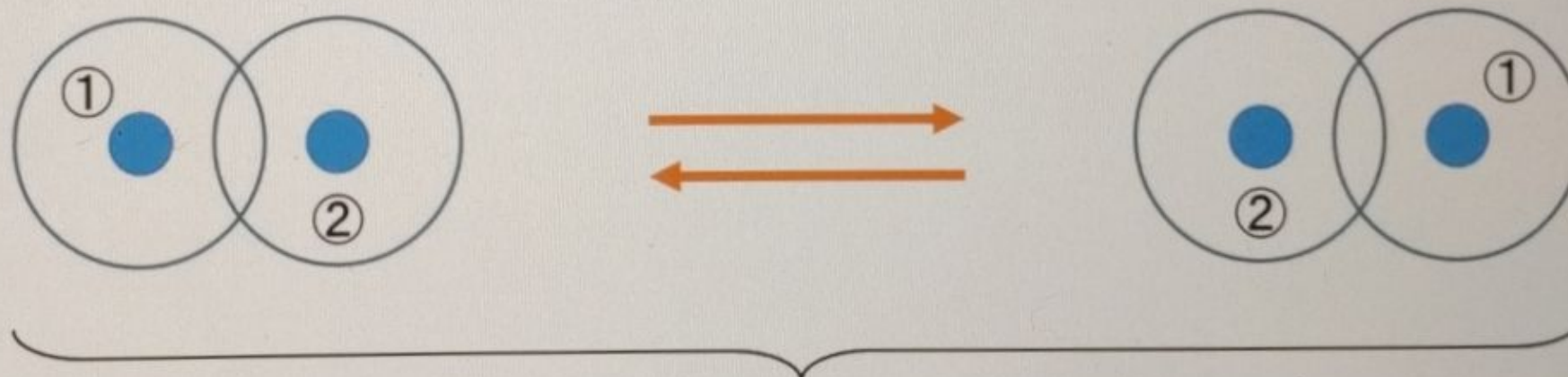
電子が移動できると、何が起こるのか？

### 量子論の重要な特徴2

相互に行き来しやすい状態は混ざる。

「電子1が左の原子に、  
電子2が右の原子にいる状態」

「電子1が右の原子に、  
電子2が左の原子にいる状態」



状態が混ざる(重ね合わせ、共鳴)

2つの電子が、右と左の両方の原子に存在する状態



### III 原子価結合法と化合物の構造

#### 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

1. 原子が近づくと、隣の原子同士で軌道が重なる。
2. 軌道が重なると、電子は隣の原子に移動できる。
3. この結果、「電子がAの原子に存在する状態」と、  
「電子がBの原子に存在する状態」が混ざる。
4. 状態が混ざると、エネルギーに新しい項が加わる。
5. この結果、  
    逆向きスピンのペア → エネルギーが下がり安定化  
    原子が近づいた方がエネルギーが低い = 結合  
    同じスピンのペア → エネルギーが上がり不安定化  
    原子が近づいた方がエネルギーが高い = 反発



# III 原子価結合法と化合物の構造

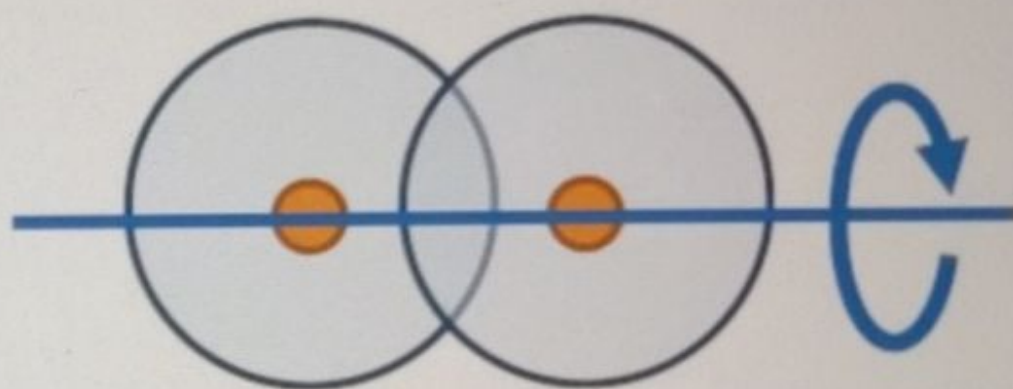
## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

軸周りに回しても軌道の符号が変わらない(s軌道と同じ)

→  $\sigma$ (シグマ)結合(「 $\sigma$ 」はアルファベットだと「s」)

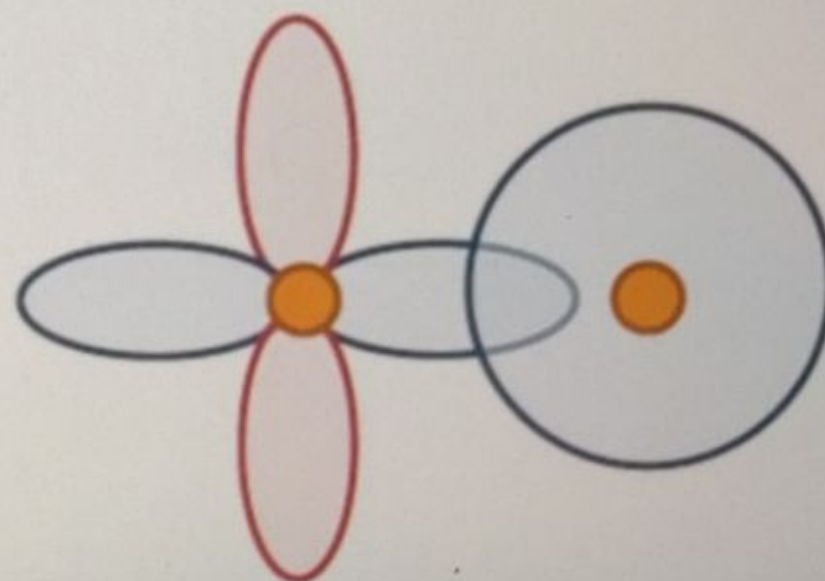
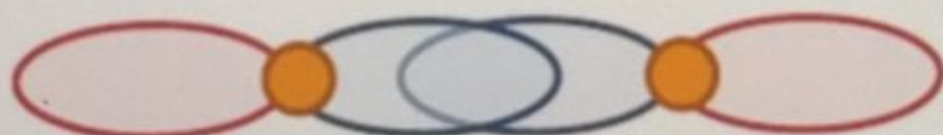
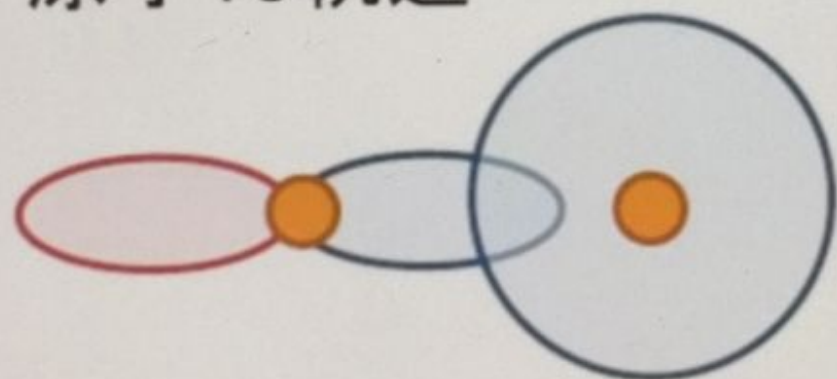


原子:s軌道



結合軸

分子: $\sigma$ 結合



「 $\sigma$ 結合」  
重なり:大  
結合 :強い

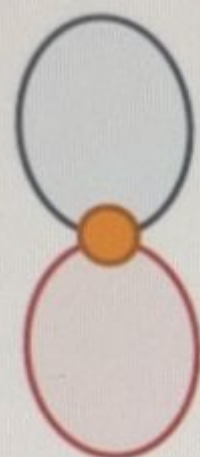


# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

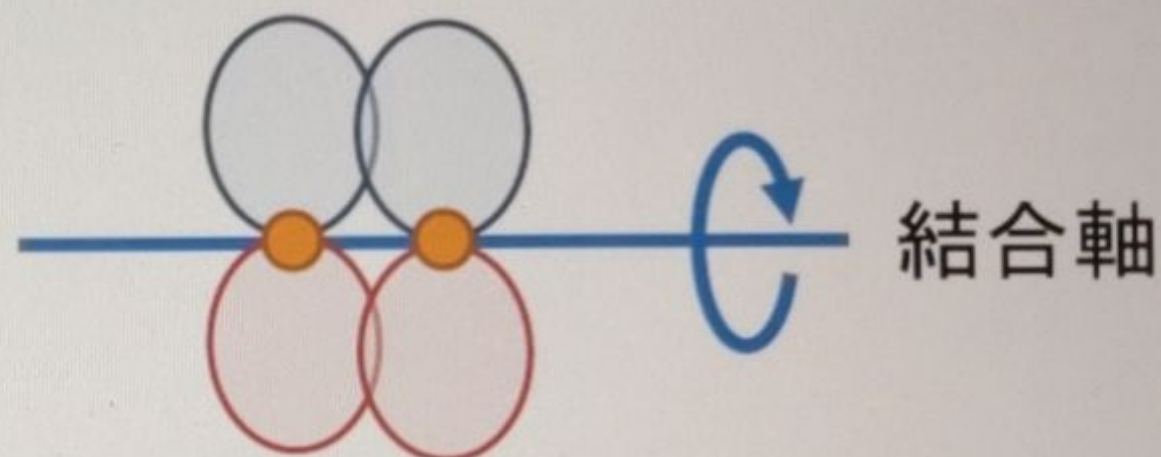
## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

軸周りに回転すると、 $180^\circ$ で符号が反転 (p軌道と同じ)

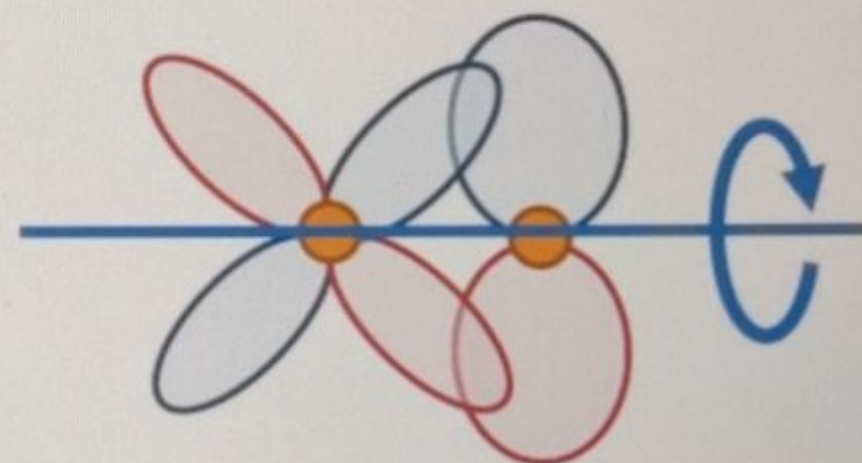
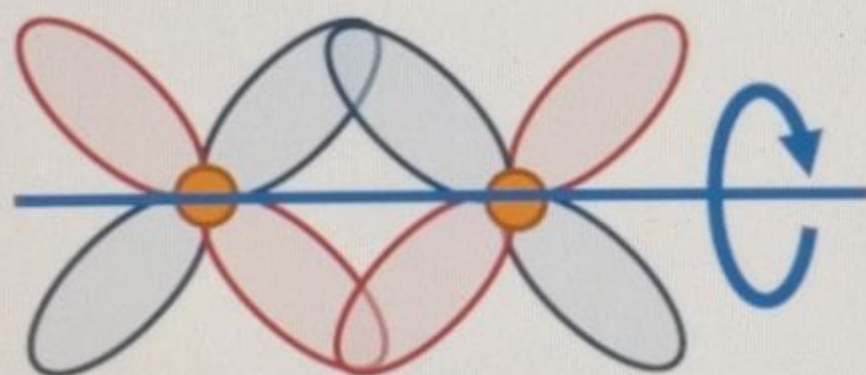
→  $\pi$  (パイ) 結合 (「 $\pi$ 」はアルファベットだと「p」)



原子: p軌道



分子:  $\pi$ 結合



「 $\pi$ 結合」 重なり: やや小さい 結合: やや弱い



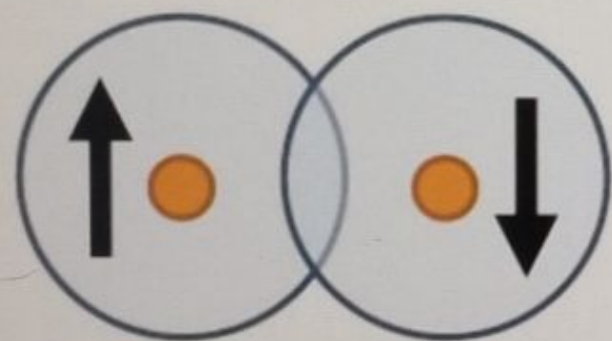
# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

### 1. 水素分子 ( $H_2$ )

電子配置:  $(1s)^1$

使える軌道:  $1s$



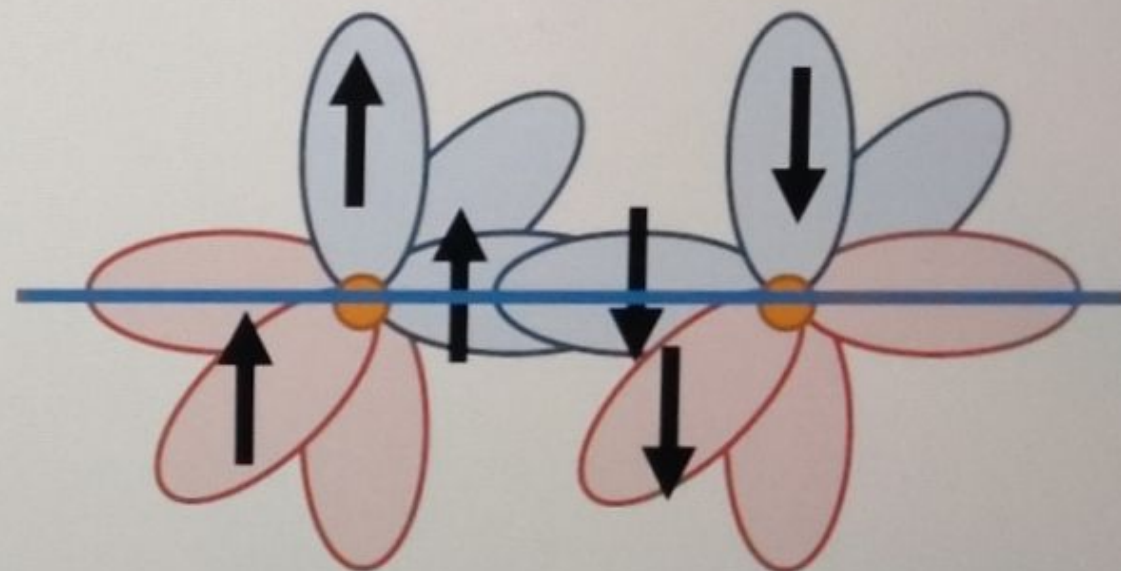
- 2つの水素原子の $1s$ 軌道を重ねる
- スピン逆向きの電子が1つずつ  
→  $\sigma$ 結合が1本

### 2. 窒素分子 ( $N_2$ )

電子配置:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$

使える軌道:  $2p_x, 2p_y, 2p_z$

※ $1s$ は内殻、 $2s$ は電子2個入っているので使えない



- $p_x$ と $p_x$ が大きく重なる ( $\sigma$ 結合)
  - $p_y$ と $p_y$ が弱く重なる ( $\pi$ 結合)
  - $p_z$ と $p_z$ が弱く重なる ( $\pi$ 結合)
- 三重結合



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

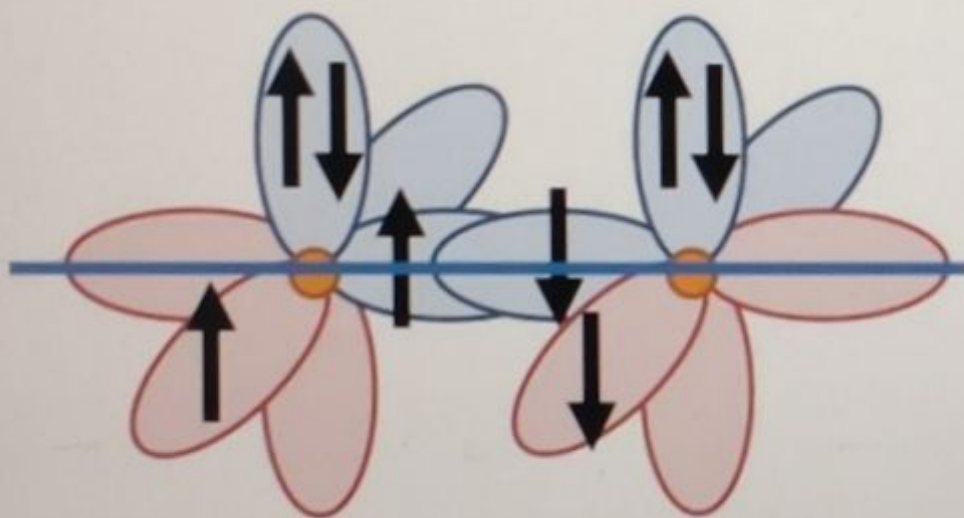
## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

### 3. 酸素分子 ( $O_2$ )

電子配置:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$

使える軌道:  $2p_x$ 、 $2p_y$ 、

※ $1s$ は内殻、 $2s$ と $2p_z$ は電子が2個入っている



・  $p_x$ と $p_x$ が大きく重なる ( $\sigma$ 結合)

・  $p_y$ と $p_y$ が弱く重なる ( $\pi$ 結合)

二重結合

※実際の結合とは異なる!

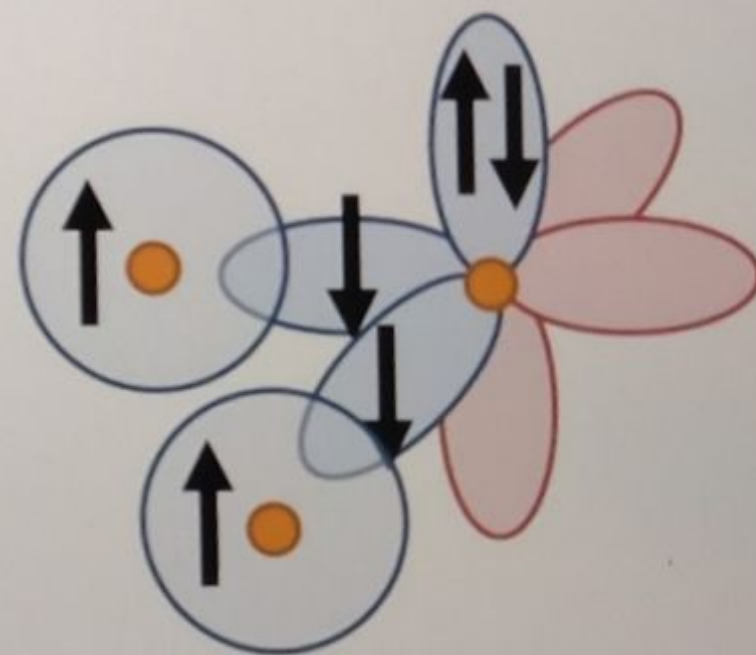
### 4. 水分子 ( $H_2O$ )

水素の電子配置:  $(1s)^1$

→  $1s$ が1つ使える

酸素の電子配置:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$

→  $2p$ が2つ使える



・ 酸素の $2p$ 軌道と水素の $1s$ で $\sigma$ 結合  
この結合が2本で $H_2O$ 分子



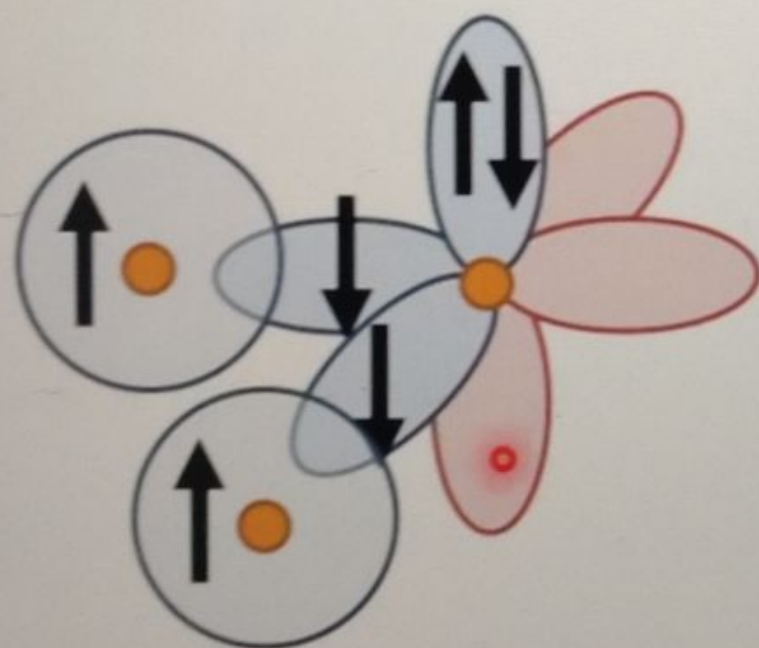
# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

しかし、VB法だけでは説明できないことが、

### 1. 結合角がおかしい

例えば、水分子の結合角が $90^\circ$ になるが、実際には $104.5^\circ$ である。



単純な原子価結合法での水分子は、2つのp軌道を使うので結合角は $90^\circ$ になり、現実とは異なる。

### 2. メタン( $\text{CH}_4$ )など説明できない分子が多い

炭素原子の電子配置:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

→ 使える軌道  $2p_x, 2p_y$

水素原子の電子配置:  $(1s)^1$

→ 使える軌道  $1s$



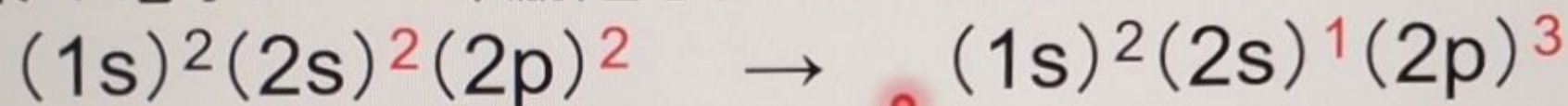
水素原子が2つしか結合できない  
(実際には4つ結合する)



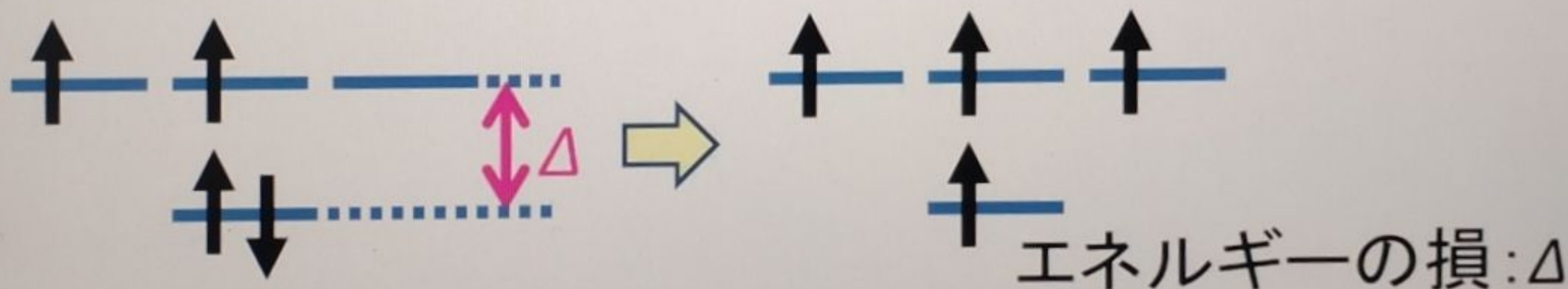
# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 昇位と混成

炭素の電子が一つ、励起されていると仮定する(2s → 2p軌道)。



電子を励起するとエネルギー的には損をするが、結合が増えればトータルでは得をする時がある。



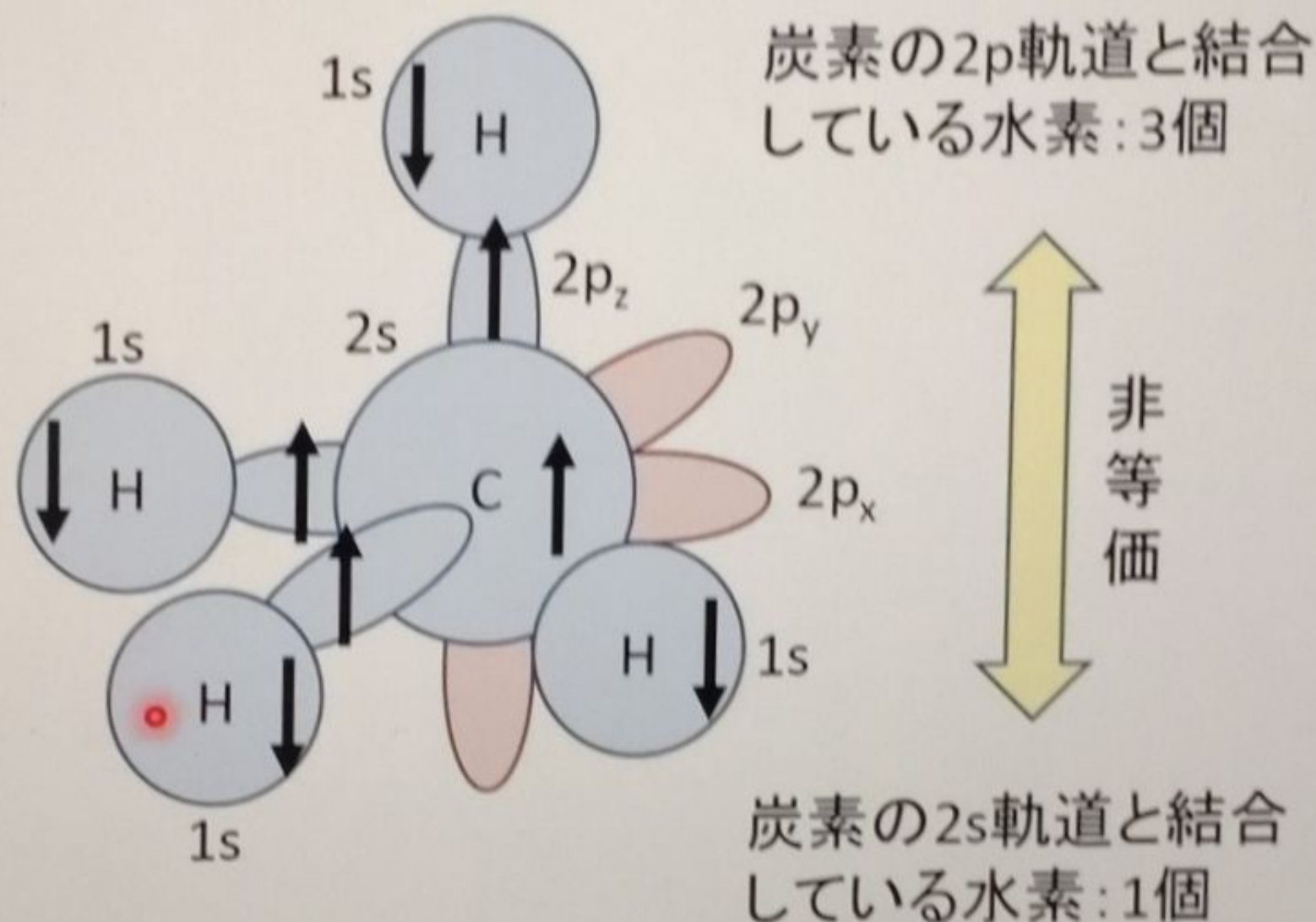
作れる結合: 2本増える

→ 結合が  $\Delta/2$  より強ければトータルでは得



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 昇位と混成



現実には、4本のC-H結合は完全に等価で、メタン分子は正四面体構造を取る。



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 昇位と混成

原子価結合法でメタン( $\text{CH}_4$ )の4本の等価な結合を説明するには、炭素の2s軌道1つと2p軌道3つから、等価な4本の軌道を生み出す必要がある。

## 「混成軌道」

量子論では、複数個の軌道を組み合わせて、新しい軌道に再構築しても良い。

ただし、

- ・ 出来上がる軌道は、元の軌道の数と同じ数
- ・ 軌道は使い切る

→ 2s、2p軌道を混ぜて、新しい軌道を作る。



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 昇位と混成

元になる軌道:  $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$

新しい軌道1:  $\frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$

新しい軌道2:  $\frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$

新しい軌道3:  $\frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$

新しい軌道4:  $\frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$

※二乗したものが電子密度なので、  
全ての軌道を1/4ずつ混ぜ合わせている事になる。

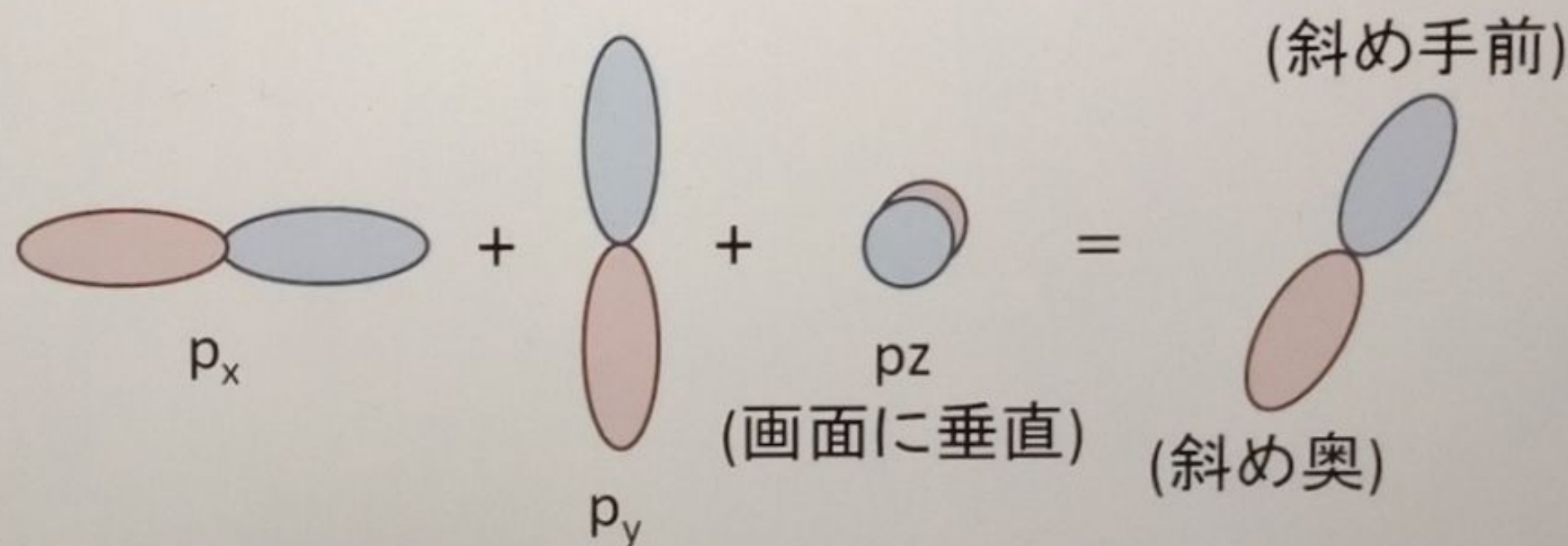


# III 原子価結合法と化合物の構造

## 昇位と混成

新しい軌道1:  $\frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$

1/4個(二乗が電子密度である事に注意)の2s軌道に、  
1/4個の $p_x$ 軌道+1/4個の $p_y$ 軌道+1/4個の $p_z$ 軌道を足す。  
まず、p軌道3つを先に足し合わせてみる。電子は波なので、  
同じ符号は強めあい、逆符号は打ち消しあう。

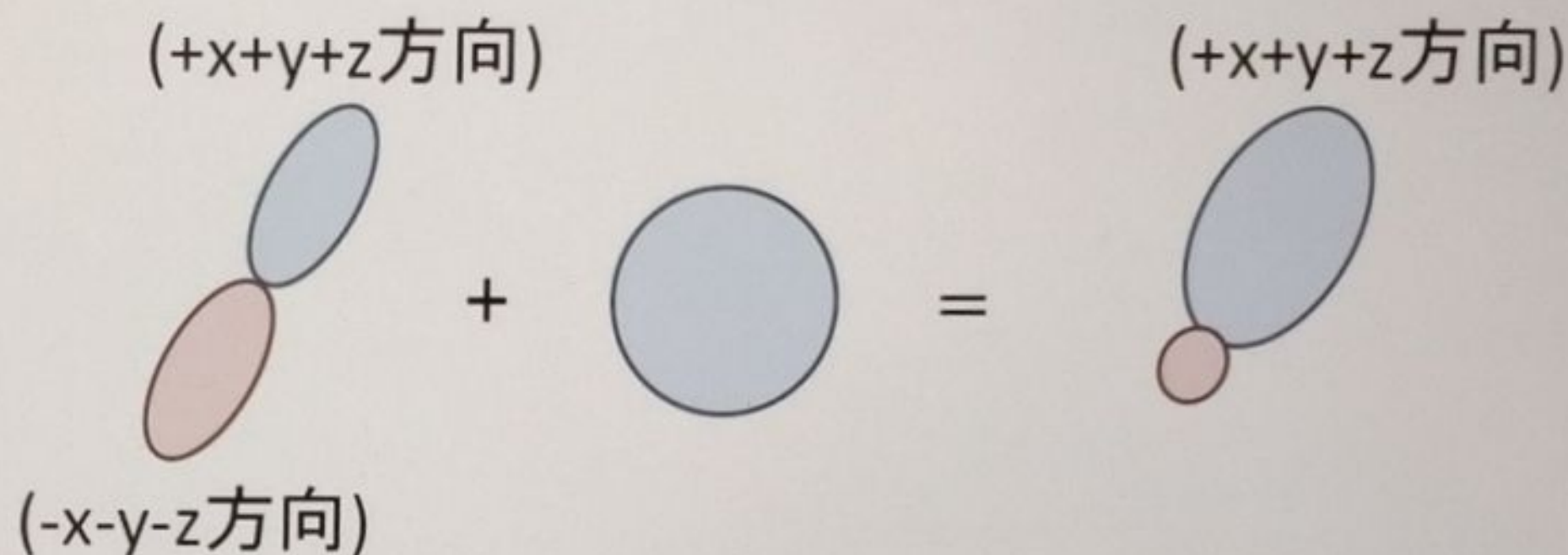




# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 昇位と混成

そこにさらに2s軌道(の1/4)を足す。



{+x, +y, +z 方向(右上 手前方向)に伸びた軌道になる。

s軌道1つとp軌道3つが混ざってできる4本の軌道

→ 「 $sp^3$ 混成軌道」



# III 原子価結合法と化合物の構造

## 昇位と混成

まとめると、

炭素原子1つの時の価電子:  $(2s)^2(2p)^2$



電子一つを上軌道に上げる(昇位):  $(2s)^1(2p)^3$



s軌道とp軌道3つを混ぜて $sp^3$ 混成軌道に:  $(sp^3)^4$



等価な4本の軌道と4つの水素原子の1s軌道  
の間で結合を作る。

→ 四面体型の $CH_4$

