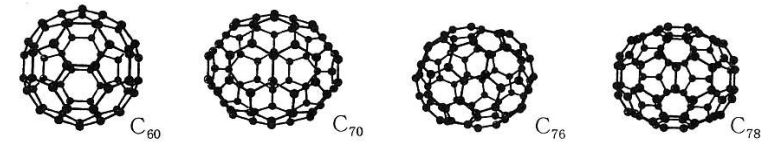
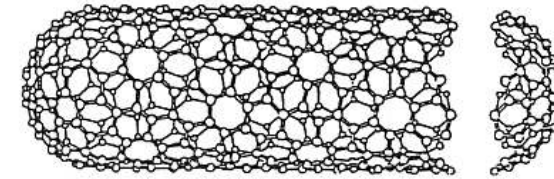


第5回 分子結晶

5.1 グラファイトの構造と性質



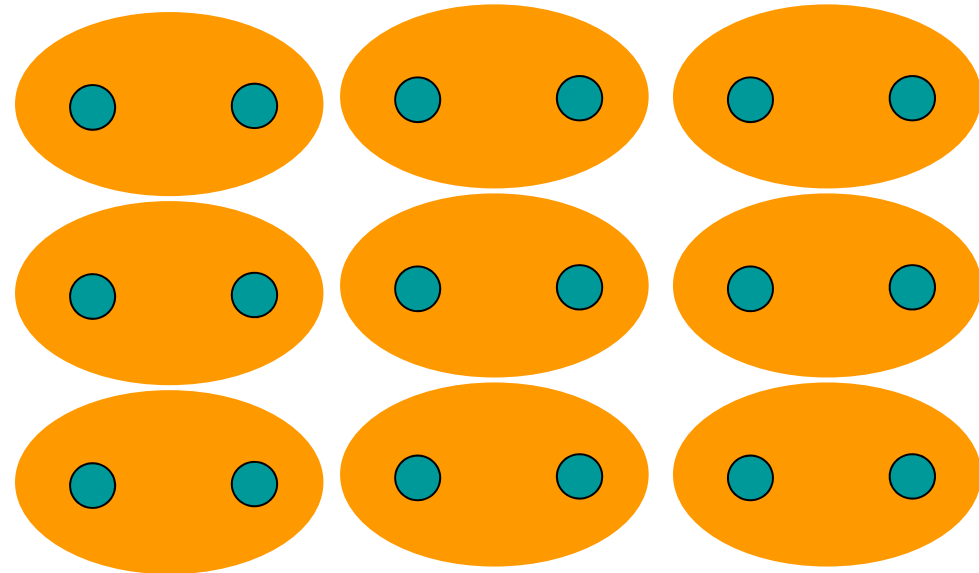
5.2 ファンデルワールス力



5.3 分子結晶

5.4 分子の極性

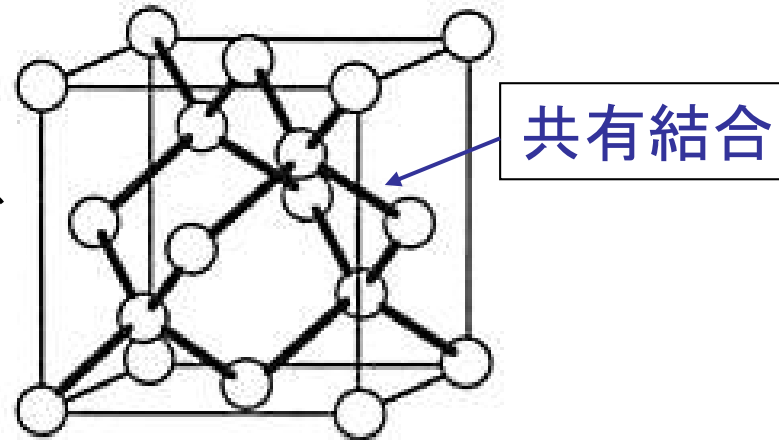
5.5 水素結合



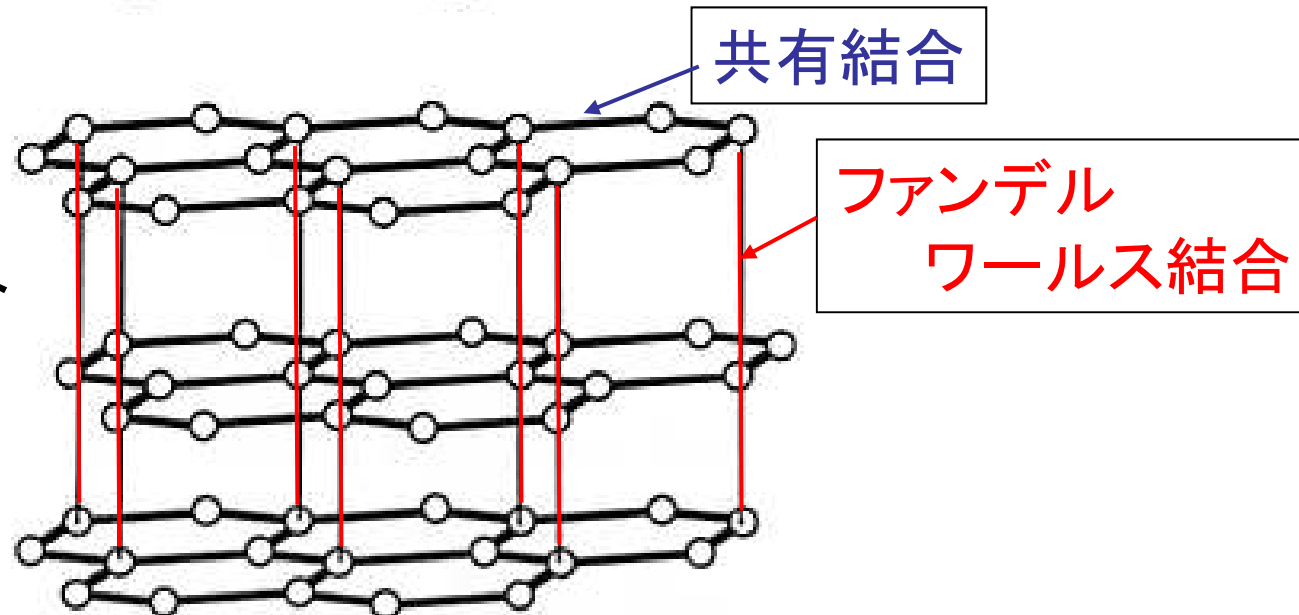
5.1 グラファイトの構造と性質

●C(炭素)の結合様式と構造

ダイヤモンド



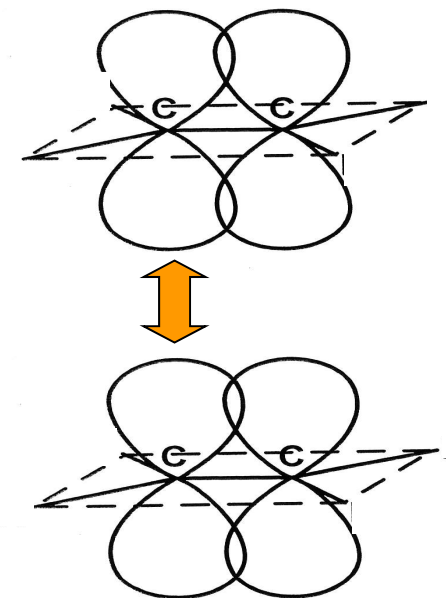
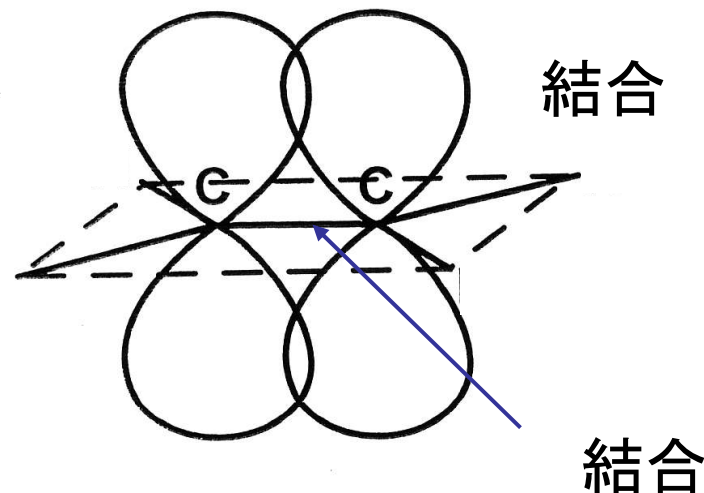
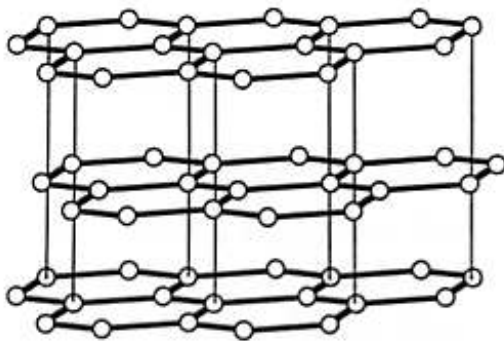
グラファイト



● グラファイト(黒鉛)

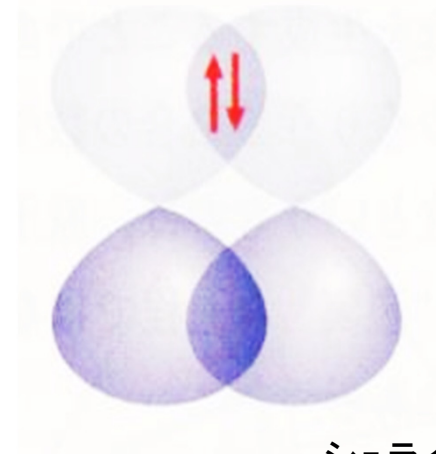
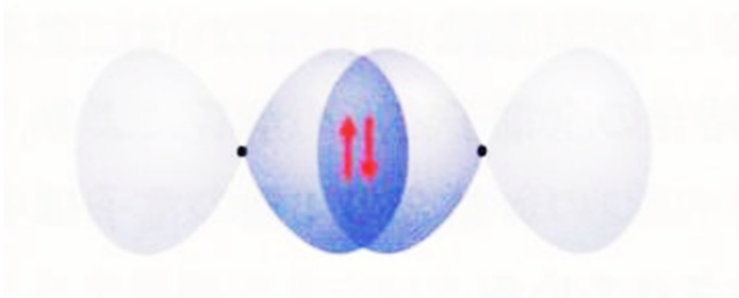
＜結合・構造＞

- すべての共有結合が sp^2 混成軌道
→ 平面正三角形となって結合 → 六角形
- 六角形の層状構造 → 垂直方向に p 軌道の重なり → π 結合
- 層間はファンデルワールス力によって結合
→ 層内の共有結合 > 層間の結合



●結合様式

- ・ 結合: 2つの核を結ぶ直線に対して円筒状の対称性をもつ
- ・ 結合: 2つの核を結ぶ直線に対して円筒状の対称性をもたない



シュライバー・アトキンス無機化学

<性質>

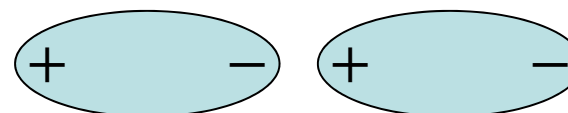
- ・ 昇華(3367°C) ← 共有結合
- ・ 電気伝導性大 ← π 電子の移動(電子の非局在化)
- ・ 硬度小(モース硬度1~2)・劈開性 ← ファンデルワールス結合

5.2 ファン・デル・ワールス力 (van der Waals' force)

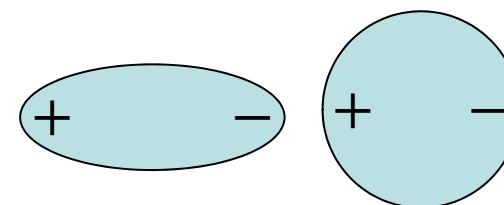
化学C-5-5

●分子間力(広義)

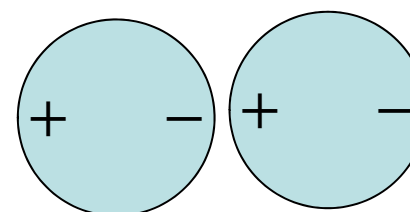
- ・ 双極子－双極子相互作用
(極性分子間 数十 kJ/mol)



- ・ — 相互作用
(極性分子－無極性分子間)



- ・ — 相互作用
(無極性分子間 数 kJ/mol)



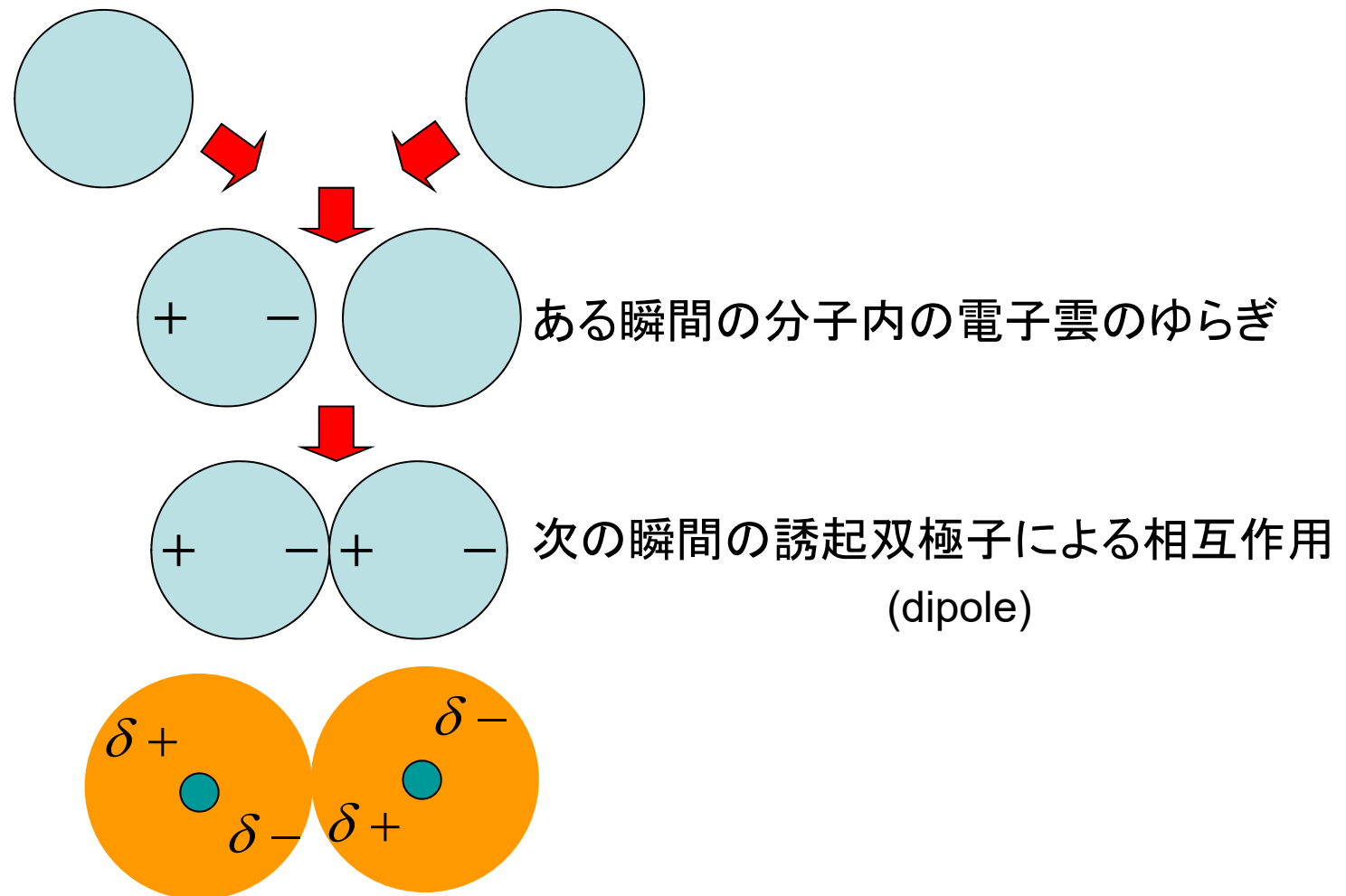
●水素結合

F, N, Oなどの電気陰性度の大きな元素を含む水素化合物間

●ファン・デル・ワールス力(狭義) = 分散力 (dispersion force)

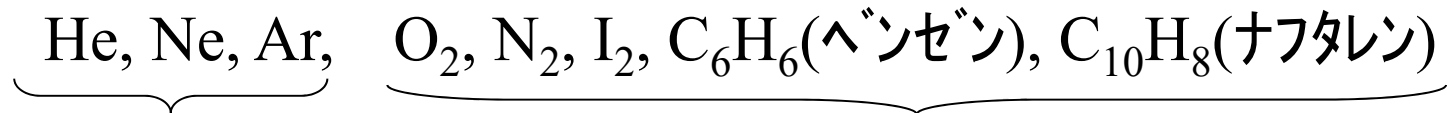
— の相互作用

(He, CH₄, CO₂, I₂, ナフタリンなどの分子間に働く極めて弱い相互作用)



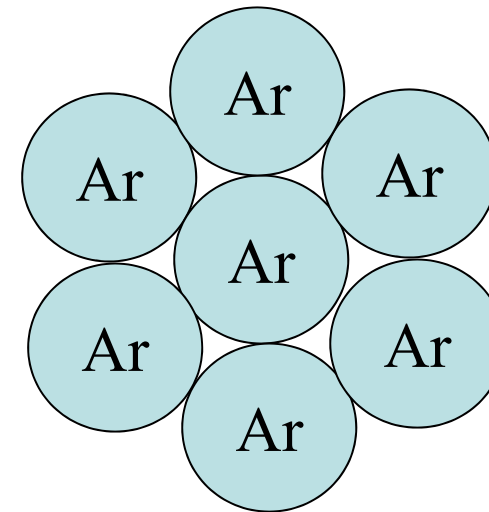
5.3 分子(性)結晶 (molecular crystal)

- ファン・デル・ワールス力などの分子間力 (intermolecular force) によって分子が弱く結合してできた結晶



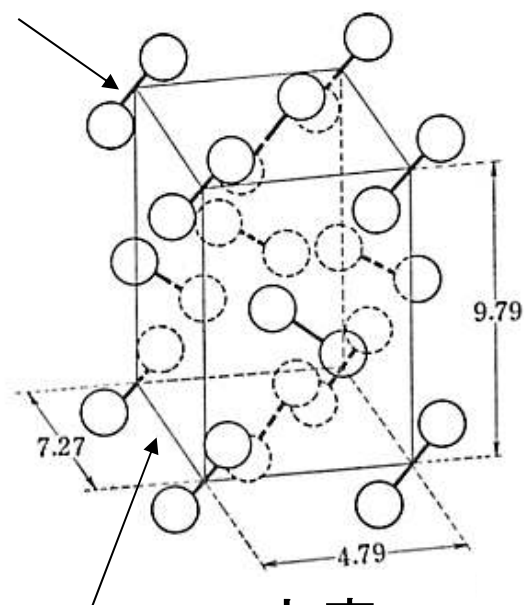
- 均一結合性

希ガス結晶は立方最密充填構造



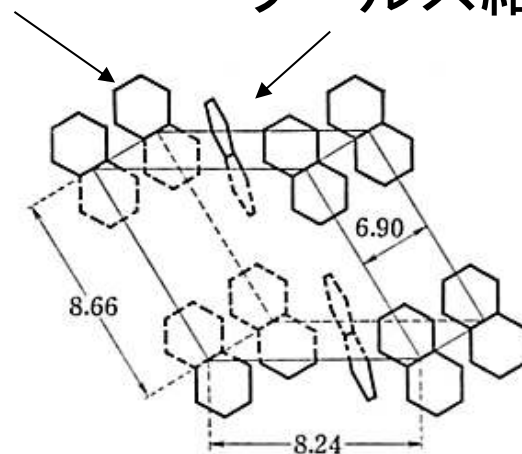
• 不均一結合性

分子内
共有結合



ヨウ素
ファン・デル・
ワールス結合
分子間

共有結合 ファン・デル・
ワールス結合



ナフタレン

●分子結晶の性質

(1) 融点・沸点が低い

(2) 蒸気圧が高く、昇華するものが多い

昇華熱(kJ/mol) He(0.050), Ar(7.74)

C(716.3), Si(368.4)

(3) 電気伝導性・熱伝導性はいずれも低い

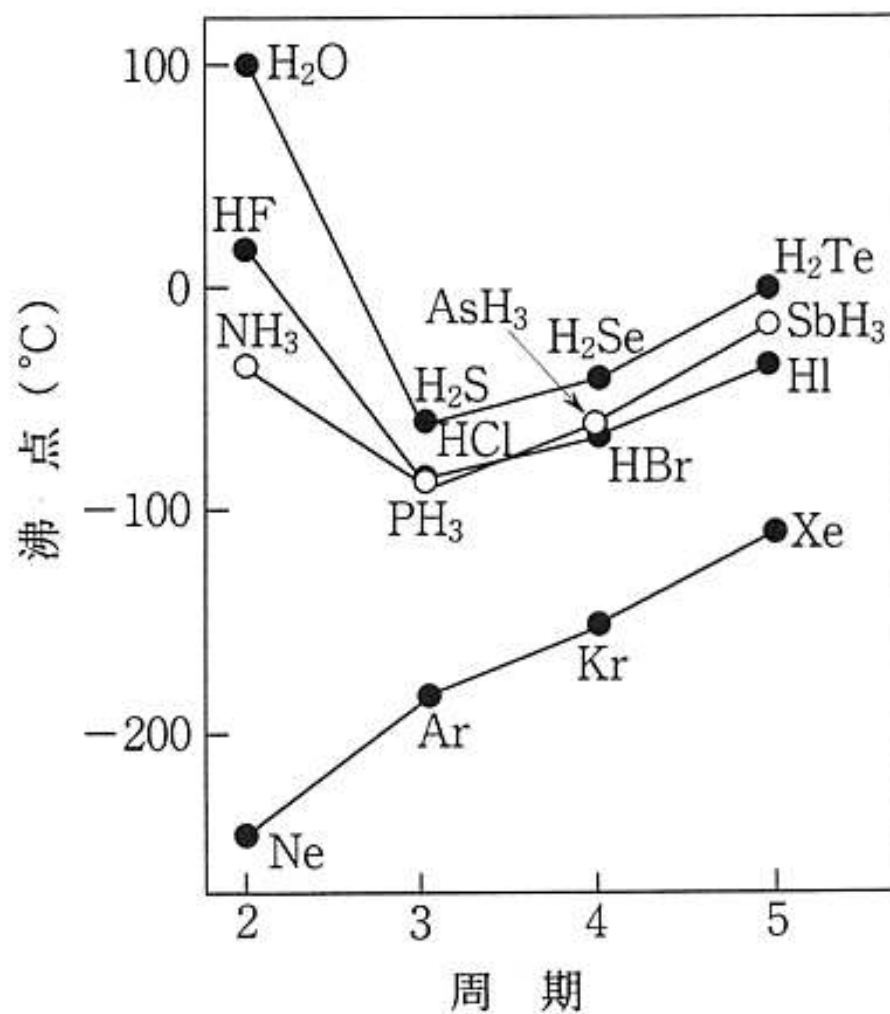
(4) 硬度が小さい(柔らかい)

(5) 溶解性

非極性分子は非極性溶媒(CCl_4 , CS_2 など)に溶解

極性分子は極性溶媒(H_2O , NH_3 , CH_3OH など)に溶解

•分子性物質の沸点



ほぼ同一の分子量を有する
分子性物質の沸点

5.4 分子の極性

化学C-5-11

●分子の双極子モーメント

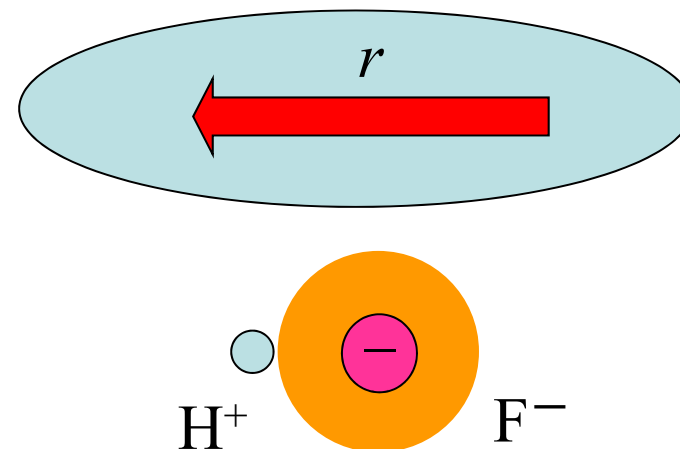
•永久双極子モーメント

$$\mu_{\text{permanent}} = r$$

電荷が距離 r で対立

デバイ単位

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$



電子の電荷量 e
 $= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

外部電場がないと熱運動で無秩序方向

外部電場があると配向

・2原子分子

分子	μ_{obs}	μ_{ion}	$\mu_{\text{obs}} / \mu_{\text{ion}}$	結合距離 (pm)
HF	1.94	4.40		92
HCl	1.03	6.12		127
HBr	0.78	6.79		141
HI	0.38	7.70		161

ポーリングによるイオン性の指標

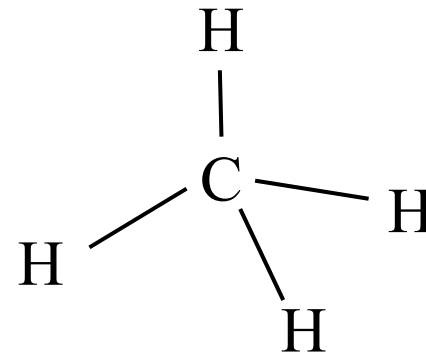
$$(\text{イオン性}) = 1 - \exp \{ -0.25 (\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2 \}$$

$\Delta\chi_{\text{A-B}}$	イオン性
HF	
HCl	
HBr	
HI	

・3原子以上の分子

要素結合モーメントのベクトル和

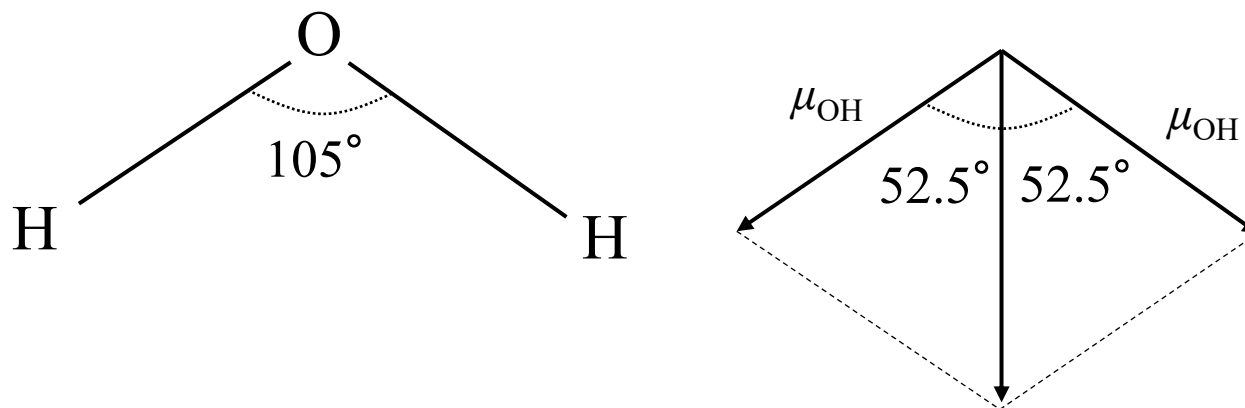
→ 分子立体構造を反映

 CO_2 , CH_4 , CCl_4 などの対称分子では

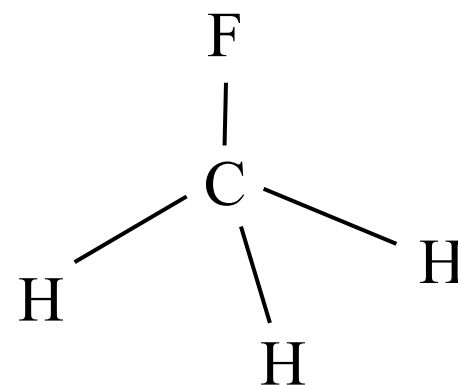
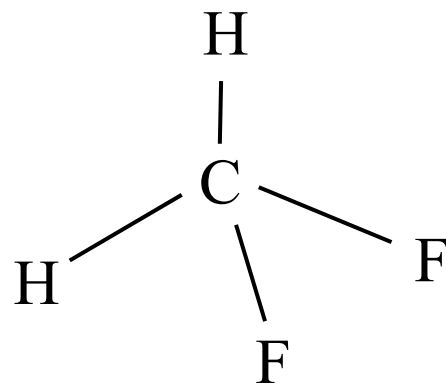
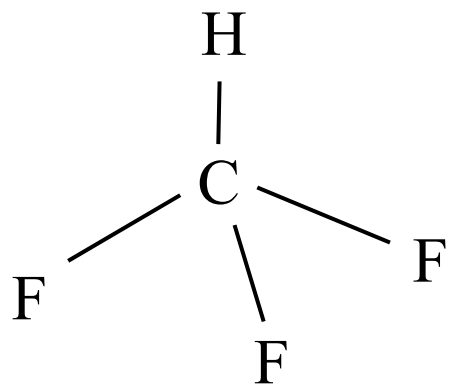
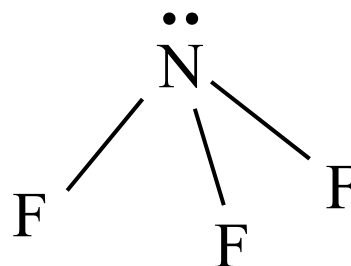
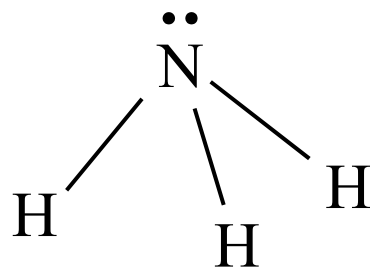
要素結合モーメントが打ち消し合い

$$\mu_{\text{permanent}} = 0$$

水分子

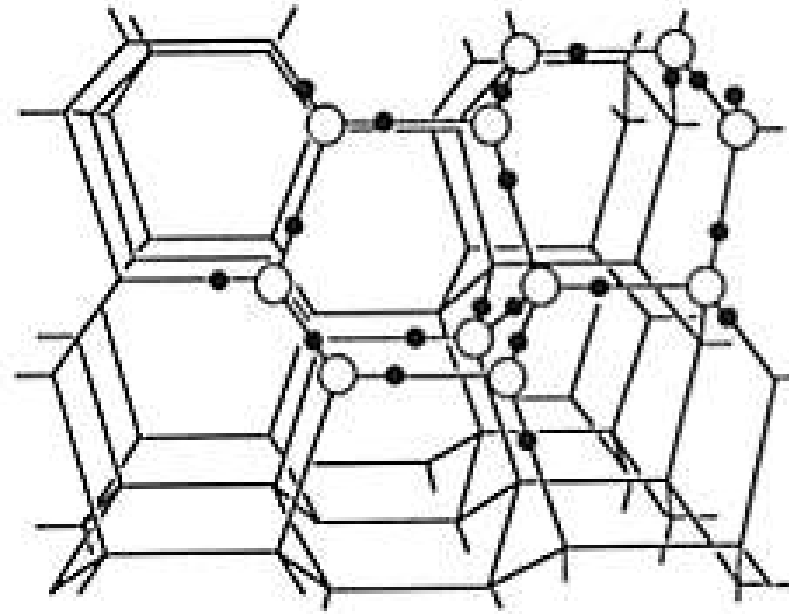
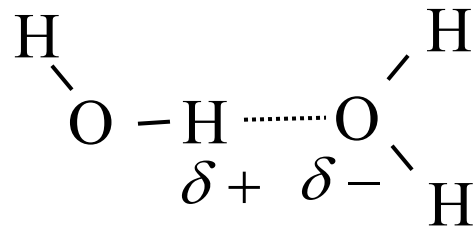


	$\Delta\chi_{\text{A-B}}$	μ_{obs} (D)		μ (D)
H-O	1.24	1.53	H ₂ O	1.85
H-N	0.84	1.31	NH ₃	1.47
N-F	0.94	0.17	NF ₃	0.23
C-O	0.89	0.74		
C-H	0.35	~ 0.4		



5.5 水素結合 (hydrogen bond)

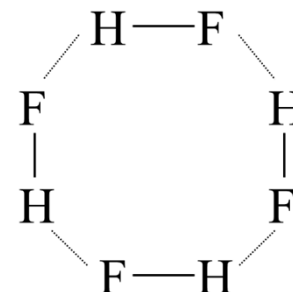
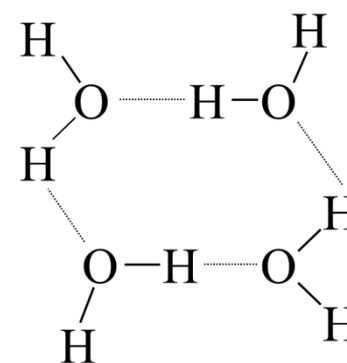
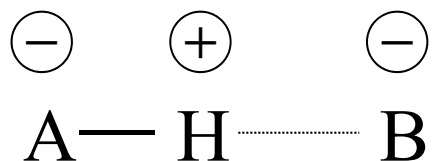
H原子より電氣的に陰性な原子が (O, N, P, S, ハロゲンなど)
H原子を介して弱く結びつく結合



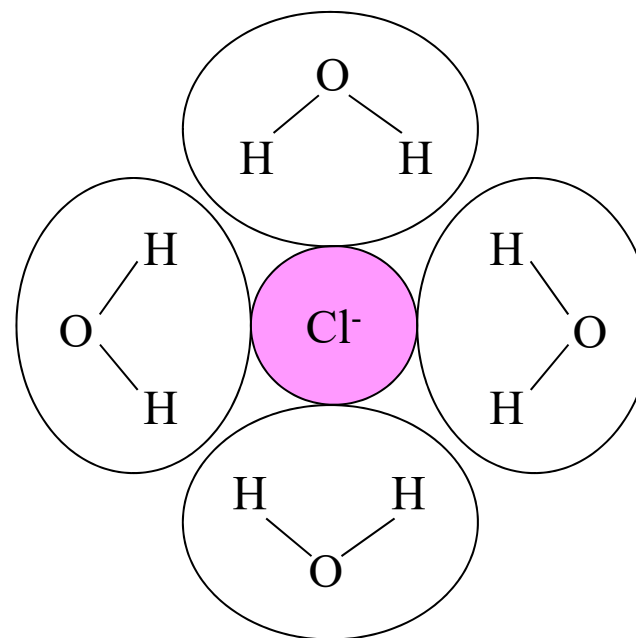
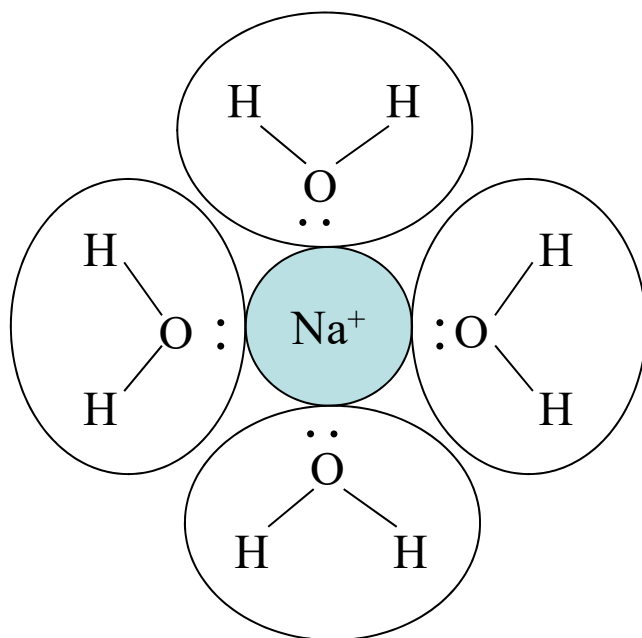
●永久双極子同士の相互作用

(H_2O , NH_3 , アルデヒド, アルコールなど)

水素結合では、水素は電気陰性度の大きい原子AおよびBに共有され正の電荷をおびている(プロトン性)



●イオンー双極子相互作用



$$U(r) \cong \frac{-A}{r^6} \quad (40 \sim 100 \text{ kJ/mol})$$

分子またはイオン間にはたらく相互作用の力の比較

$$U(r) \cong \frac{-A}{r^6}$$

$U(r)$

ファン・デル・ワールス力 数 kJ/mol

水素結合 数十 kJ/mol

イオンー双極子 40～100 kJ/mol
