

第6章 固体における結合

6.1 結合エネルギー

6.2 共有結合

6.3 イオン結合

6.4 金属結合

6.5 ファン・デル・ワールス結合

6.6 結合の概念図

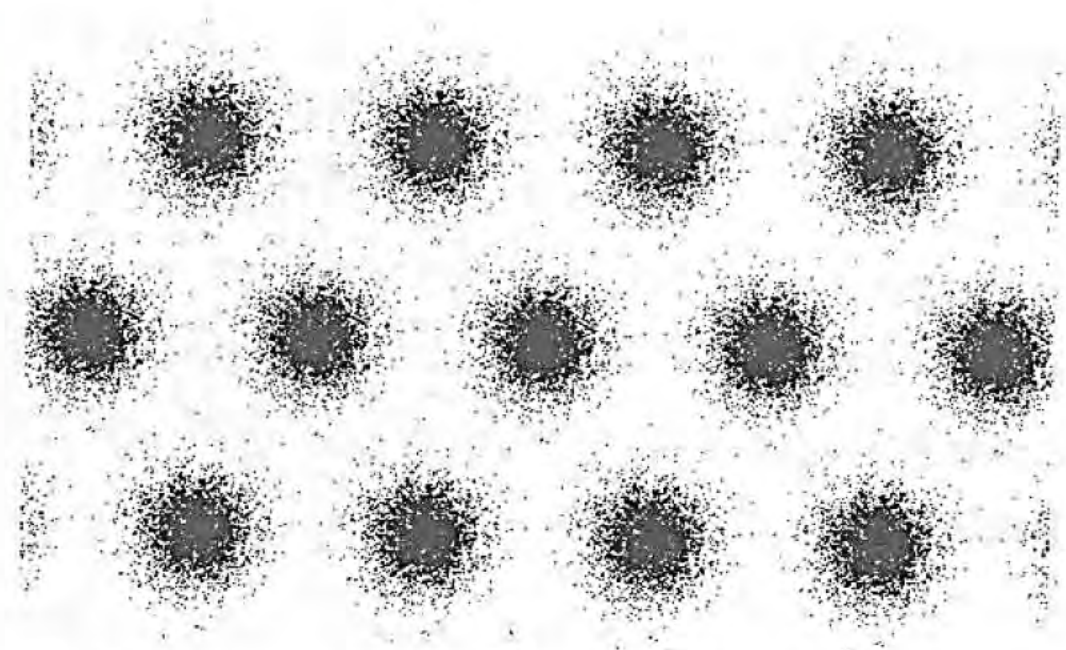
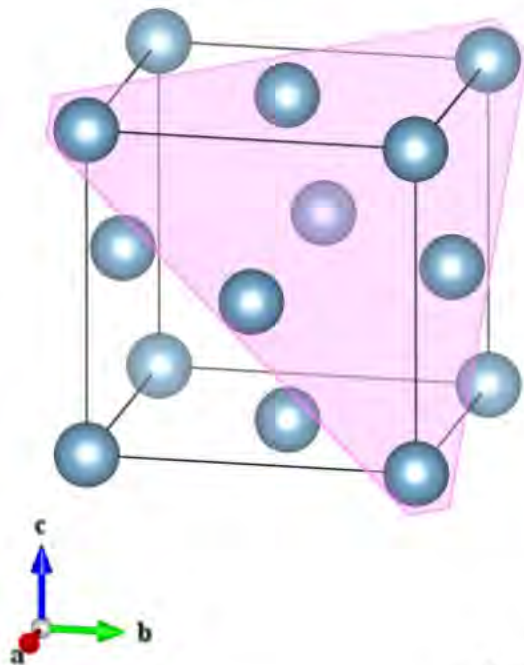
ファン・デル・ワールス結合①

表 3 元素の結晶構造。室温か絶対温度で示された温度における最も一般的な構造のデータが示されている。無機結晶構造データベース (ICSD) がインターネット上に発表されている。

表 3 元素の結晶構造。室温か絶対温度で示された温度における最も一般的な構造のデータが示されている。無機結晶構造データベース (ICSD) がインターネット上に発表されている。																	He ⁴ 2K
H ¹ 4K																	hcp
3.75																	3.57
6.12																	5.83
Li 78K		Be															Ne 4K
bcc		hcp															fcc
3.491		2.27															4.46
		3.59															
Na 5K		Mg															Ar 4K
bcc		hcp															fcc
4.225		3.21															5.31
		5.21															
← 結 晶 構 造 →																	
← a 格子定数 (Å) →																	
← c 格子定数 (Å) →																	
K 5K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr 4K
bcc	fcc	hcp	hcp	bcc	bcc	cubic	bcc	hcp	fcc	fcc	hcp	complex	diamond	rhomb.	hex.	complex	fcc
5.225	5.58	3.31	2.95	3.03	2.88	complex	2.87	2.51	3.52	3.61	2.66	complex	5.658		chains	(Br ₂)	5.64
		5.27	4.68					4.07			4.95						
Rb 5K	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn (α)	Sb	Te	I	Xe 4K
bcc	fcc	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc	hcp	tetr.	diamond	rhomb.	hex.	complex	fcc
5.585	6.08	3.65	3.23	3.30	3.15	2.74	2.71	3.80	3.89	4.09	2.98	3.25	6.49		chains	(I ₂)	6.13
		5.73	5.15			4.40	4.28				5.62	4.95					
Cs 5K	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
bcc	bcc	hex.	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc	rhomb.	hcp	fcc	rhomb.	sc		
6.045	5.02	3.77	3.19	3.30	3.16	2.76	2.74	3.84	3.92	4.08		3.46	4.95		3.34	—	—
		ABAC	5.05			4.46	4.32					5.52					

ファン・デル・ワールス結合②

Ne結晶 (111) 断面における電子密度分布



3-16 図 Ne 結晶 (fcc, $a = 4.52 \text{ \AA}$) の (111) 断面における外殻電子 ($2s^2(2p)^6$) の密度分布。動径分布極大位置 0.354 \AA , 原子間距離 3.20 \AA にとってある。

希ガス (Ne, Ar, Kr など) : 閉殻構造をもち、電子密度分布は球対称

ファン・デル・ワールス結合③

表 2 絶対温度で表した融点。(R. H. Lamoreaux による.)

元素の融点 (K)

Li 453.7	Be 1562											B 2365	C	N 63.15	O 54.36	F 53.48	Ne 24.56
Na 371.0	Mg 922											Al 933.5	Si 1687	P w 317 r 863	S 388.4	Cl 172.2	Ar 83.81
K 336.3	Ca 1113	Sc 1814	Ti 1946	V 2202	Cr 2133	Mn 1520	Fe 1811	Co 1770	Ni 1728	Cu 1358	Zn 692.7	Ga 302.9	Ge 1211	As 1089	Se 494	Br 265.9	Kr 115.8
Rb 312.6	Sr 1042	Y 1801	Zr 2128	Nb 2750	Mo 2895	Tc 2477	Ru 2527	Rh 2236	Pd 1827	Ag 1235	Cd 594.3	In 429.8	Sn 505.1	Sb 903.9	Te 722.7	I 386.7	Xe 161.4
Cs 301.6	Ba 1002	La 1194	Hf 2504	Ta 3293	W 3695	Re 3459	Os 3306	Ir 2720	Pt 2045	Au 1338	Hg 234.3	Tl 577	Pb 600.7	Bi 544.6	Po 527	At	Rn
Fr	Ra 973	Ac 1324															
			Ce 1072	Pr 1205	Nd 1290	Pm	Sm 1346	Eu 1091	Gd 1587	Tb 1632	Dy 1684	Ho 1745	Er 1797	Tm 1820	Yb 1098	Lu 1938	
			Th 2031	Pa 1848	U 1406	Np 910	Pu 913	Am 1449	Cm 1613	Bk 1562	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

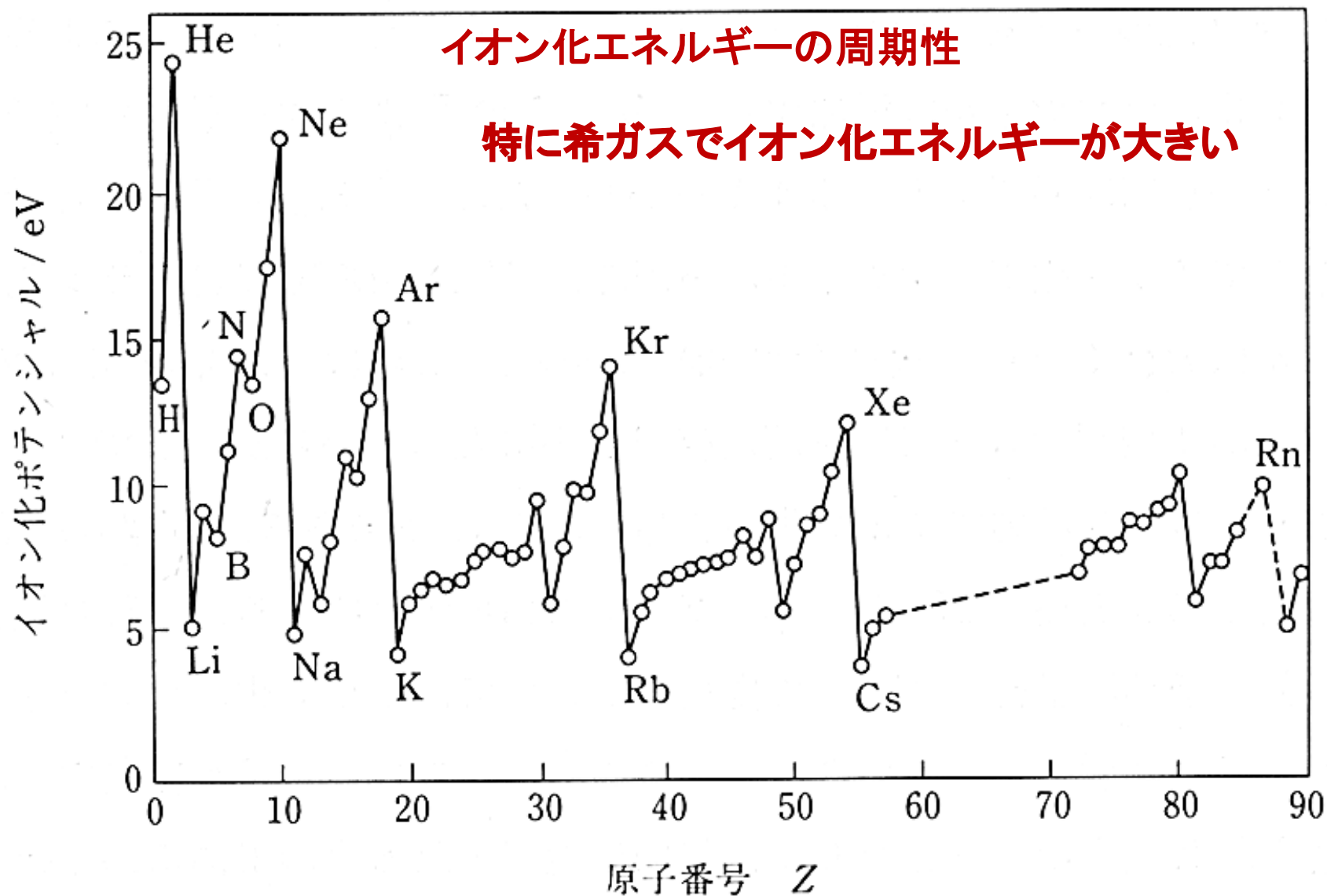
ファン・デル・ワールス結合④

表 1 元素の凝集エネルギー. 0K, 1気圧の固体を基底状態にあるばらばらの中性原子にするのに要するエネルギー. データは Leo Brewer 教授による.

元素の凝集エネルギー

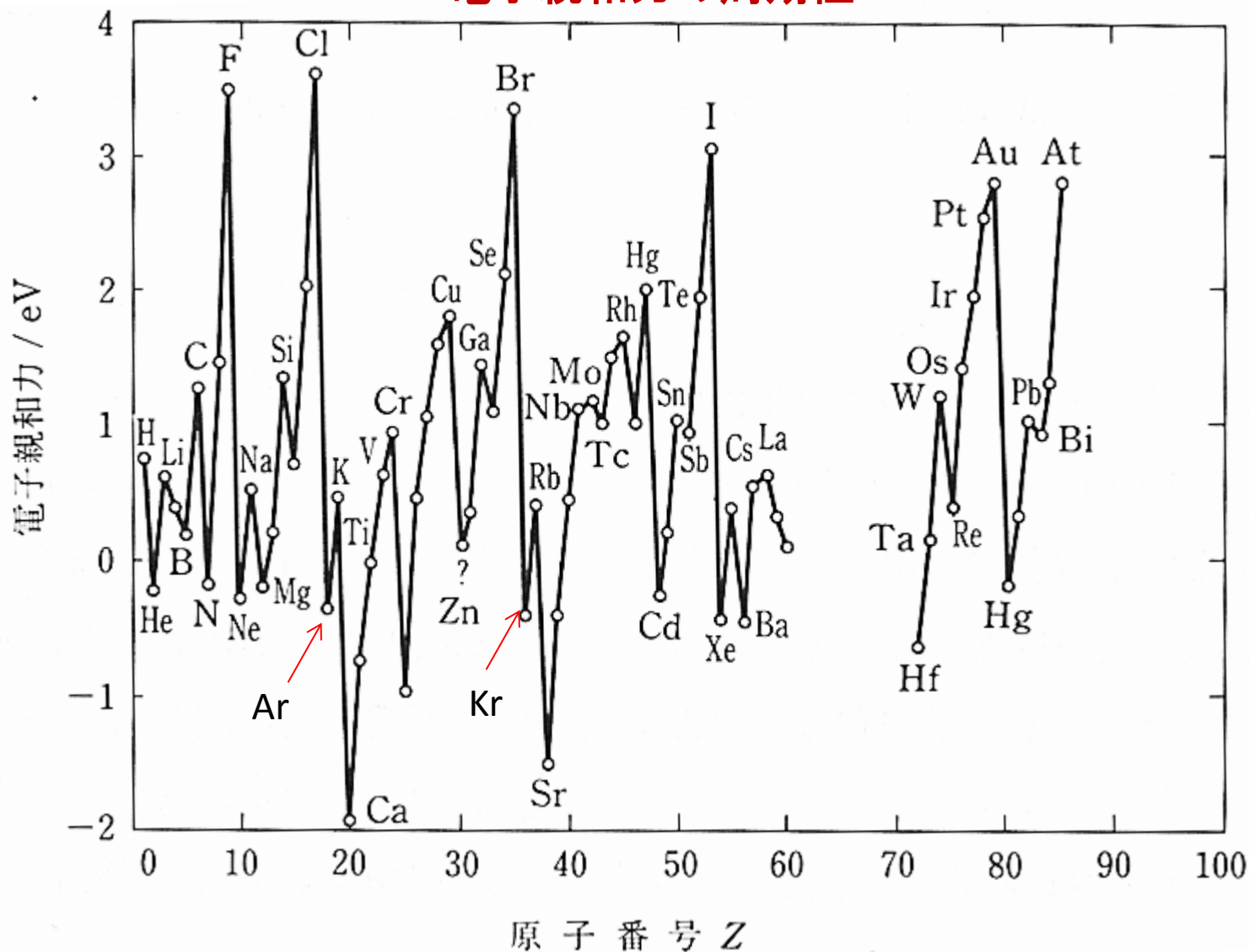
Li 158. 1.63 37.7	Be 320. 3.32 76.5											B 561 5.81 134	C 711. 7.37 170.	N 474. 4.92 113.4	O 251. 2.60 60.03	F 81.0 0.84 19.37	Ne 1.92 0.020 0.46
Na 107. 1.113 25.67	Mg 145. 1.51 34.7											Al 327. 3.39 78.1	Si 446. 4.63 106.7	P 331. 3.43 79.16	S 275. 2.85 65.75	Cl 135. 1.40 32.2	Ar 7.74 0.080 1.85
K 90.1 0.934 21.54	Ca 178 1.84 42.5	Sc 376 3.90 89.9	Ti 468. 4.85 111.8	V 512. 5.31 122.4	Cr 395. 4.10 94.5	Mn 282. 2.92 67.4	Fe 413. 4.28 98.7	Co 424. 4.39 101.3	Ni 428. 4.44 102.4	Cu 336. 3.49 80.4	Zn 130. 1.35 31.04	Ga 271. 2.81 64.8	Ge 372. 3.85 88.8	As 285.3 2.96 68.2	Se 237 2.46 56.7	Br 118. 1.22 28.18	Kr 11.2 0.116 2.68
Rb 82.2 0.852 19.64	Sr 166. 1.72 39.7	Y 422. 4.37 100.8	Zr 603. 6.25 144.2	Nb 730. 7.75 174.5	Mo 658 6.82 157.2	Tc 661. 6.85 158.	Ru 650. 6.74 155.4	Rh 554. 5.75 132.5	Pd 376. 3.89 89.8	Ag 284. 2.95 68.0	Cd 112. 1.16 26.73	In 243. 2.52 58.1	Sn 303. 3.14 72.4	Sb 265. 2.75 63.4	Te 211 2.19 50.34	I 107. 1.11 25.62	Xe 15.9 0.16 3.80
Cs 77.6 0.804 18.54	Ba 183. 1.90 43.7	La 431. 4.47 103.1	Hf 621. 6.44 148.4	Ta 782. 8.10 186.9	W 859. 8.90 205.2	Re 775. 8.03 185.2	Os 788. 8.17 188.4	Ir 670. 6.94 160.1	Pt 564. 5.84 134.7	Au 368. 3.81 87.96	Hg 65. 0.67 15.5	Tl 182. 1.88 43.4	Pb 196. 2.03 46.78	Bi 210. 2.18 50.2	Po 144. 1.50 34.5	At — — —	Rn 19.5 0.202 4.66
Fr — — —	Ra 160. 1.66 38.2	Ac 410. 4.25 98.															
			Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357. 3.70 85.3	Nd 328. 3.40 78.5	Pm — — —	Sm 206. 2.14 49.3	Eu 179. 1.86 42.8	Gd 400. 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294. 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317. 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154. 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2	
			Th 598. 6.20 142.9	Pa — — —	U 536. 5.55 128.	Np 456 4.73 109.	Pu 347. 3.60 83.0	Am 264. 2.73 63.	Cm 385 3.99 92.1	Bk — — —	Cf — — —	Es — — —	Fm — — —	Md — — —	No — — —	Lr — — —	

ファン・デル・ワールス結合⑤



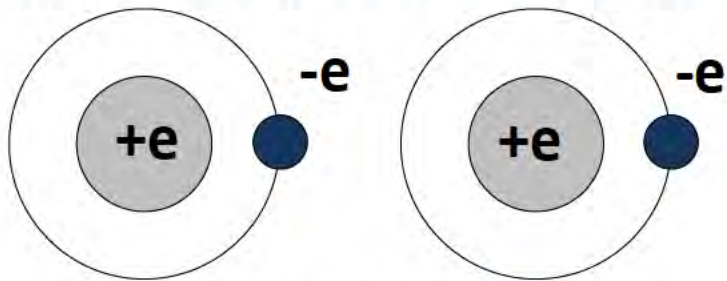
ファン・デル・ワールス結合⑥

電子親和力の周期性

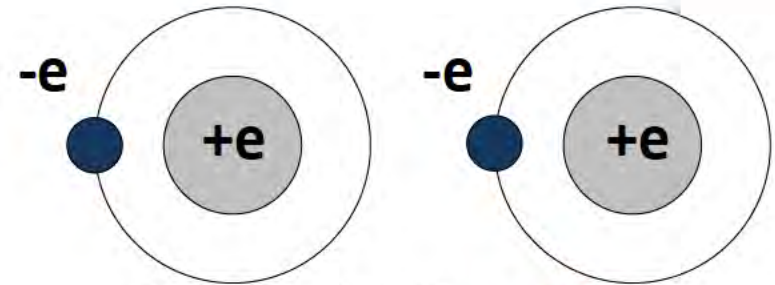


ファン・デル・ワールス結合⑦

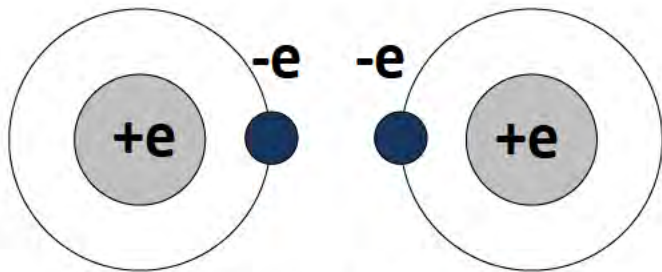
水素原子における、ある時々での電子位置



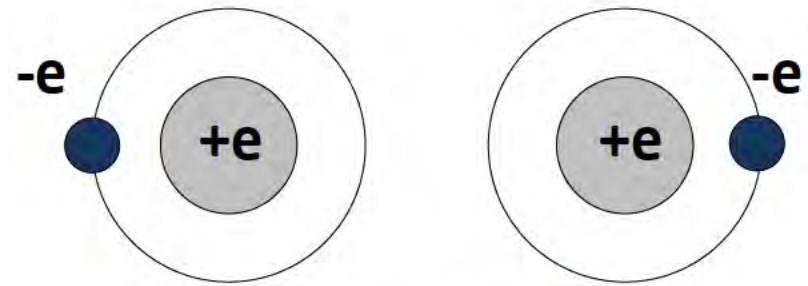
クーロンエネルギー: 負



クーロンエネルギー: 負



クーロンエネルギー: 正



クーロンエネルギー: 正

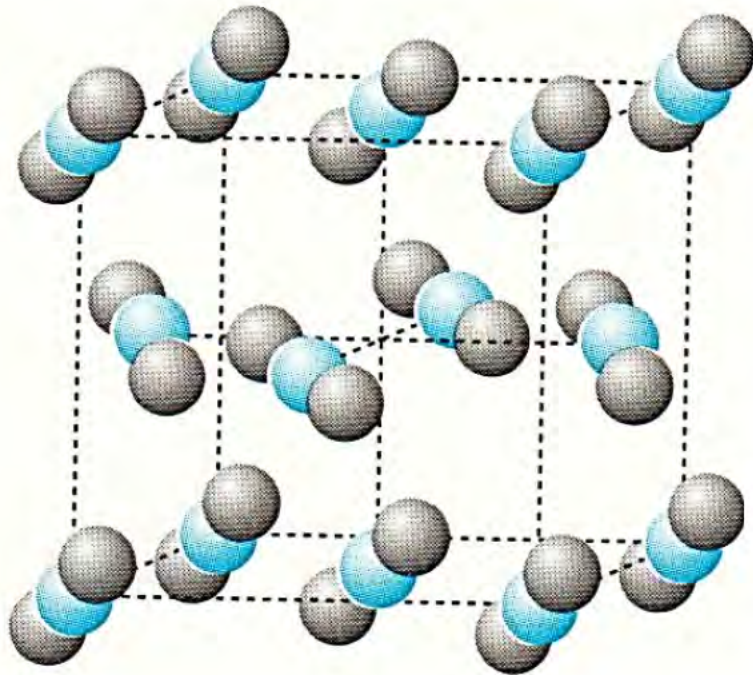
- 2つの原子が離れている: クーロンエネルギーの時間平均はゼロ
- 2つの原子が接近: 系のエネルギーを下げるよう、クーロンエネルギーが負の時間が相対的に増加

└─▶ 電子分布に偏りが発生し分極

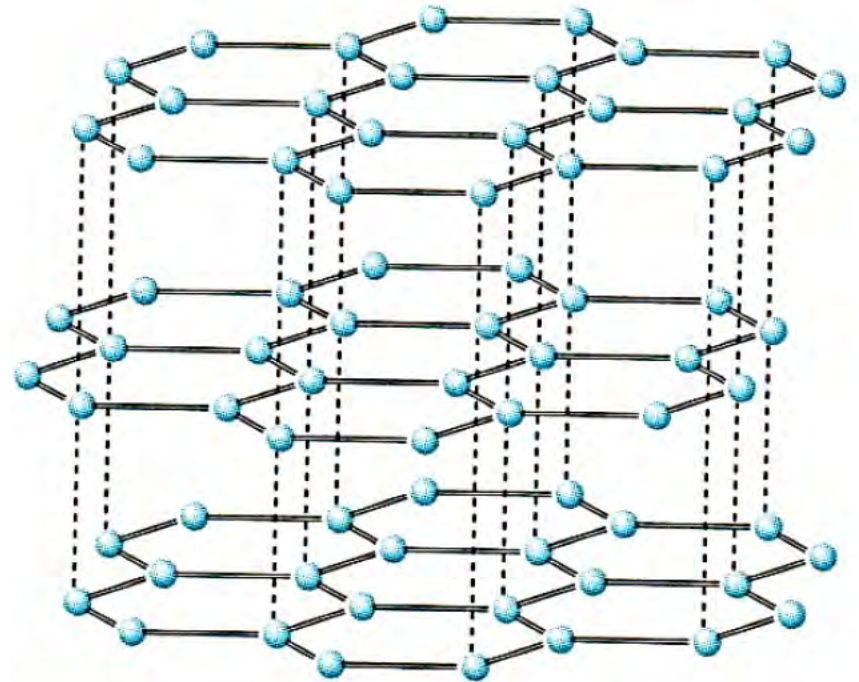
→ 誘起した双極子間の引力により結合
(ファン・デル・ワールス力)

ファン・デル・ワールス結合⑧

ドライアイスの結晶構造



グラファイトの結晶構造



第6章 固体における結合

6.1 結合エネルギー

6.2 共有結合

6.3 イオン結合

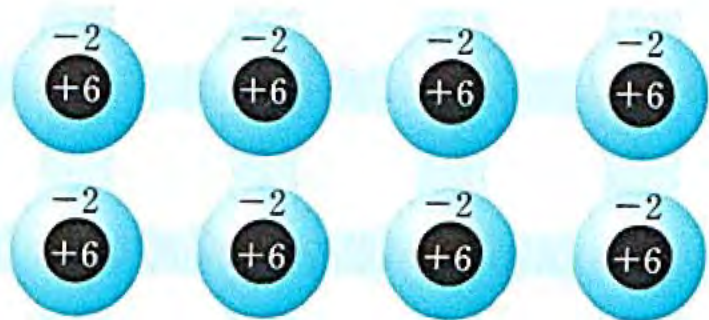
6.4 金属結合

6.5 ファン・デル・ワールス結合

6.6 結合の概念図

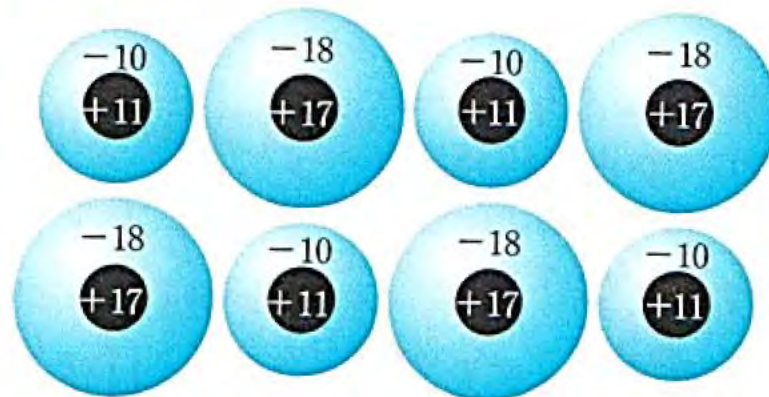
原子を凝集させる結合力

共有結合



(a) ダイヤモンド

イオン結合



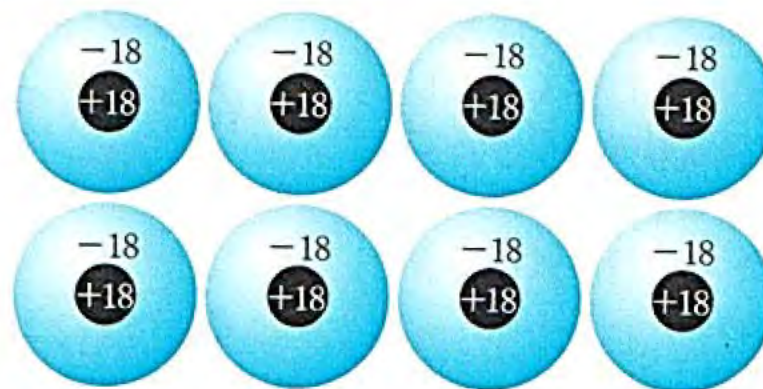
(b) 塩化ナトリウム

金属結合



(c) ナトリウム

ファン・デル・ワールス結合



(d) アルゴン

演習問題

❖ 演習問題

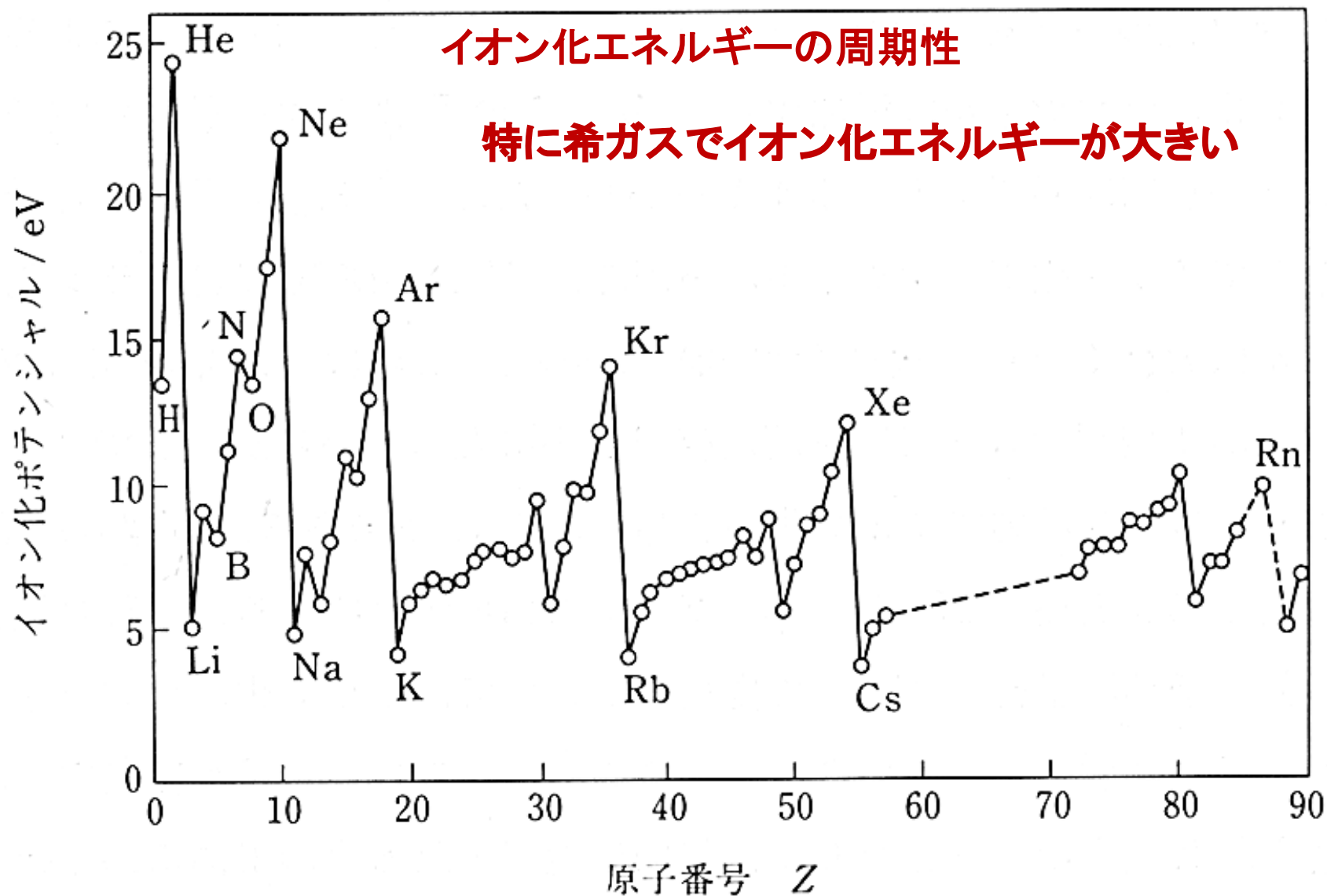
- 6.1 陽イオンと陰イオンが交互に等間隔で並んでいる 1 次元結晶のマーデルング定数を求めなさい。
- 6.2 周期表でどのような位置にある元素が、共有結合，イオン結合，金属結合のいずれの結合で結晶となる傾向にあるのかを調べなさい。
- 6.3 ここでは説明しなかった水素結合について，結合の機構と，どのような物質で見られるかを調べなさい。

周期表

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 水素 Hydrogen 1.00798																	2 He ヘリウム Helium 4.0026
2	3 Li リチウム Lithium 6.968	4 Be ベリリウム Beryllium 9.01218											5 B 硼(ホウ)素 Boron 10.814	6 C 炭素 Carbon 12.0106	7 N 窒素 Nitrogen 14.0069	8 O 酸素 Oxygen 15.9994	9 F 弗(フッ)素 Fluorine 18.9984	10 Ne ネオン Neon 20.1797
3	11 Na ナトリウム Sodium 22.9898	12 Mg マグネシウム Magnesium 24.306											13 Al アルミニウム Aluminum 26.9815	14 Si 珪(ケイ)素 Silicon 28.085	15 P 燐(リン) Phosphorus 30.9738	16 S 硫黄 Sulfur 32.068	17 Cl 塩素 Chlorine 35.452	18 Ar アルゴン Argon 39.948
4	19 K カリウム Potassium 39.0983	20 Ca カルシウム Calcium 40.078	21 Sc スカンジウム Scandium 44.9559	22 Ti チタン Titanium 47.867	23 V バナジウム Vanadium 50.9415	24 Cr クロム Chromium 51.9961	25 Mn マンガン Manganese 54.938	26 Fe 鉄 Iron 55.845	27 Co コバルト Cobalt 58.9332	28 Ni ニッケル Nickel 58.6934	29 Cu 銅 Copper 63.546	30 Zn 亜鉛 Zinc 65.38	31 Ga ガリウム Gallium 69.723	32 Ge ゲルマニウム Germanium 72.630	33 As 砒(ヒ)素 Arsenic 74.9216	34 Se セレン Selenium 78.971	35 Br 臭素 Bromine 79.904	36 Kr クリプトン Krypton 83.798
5	37 Rb ルビジウム Rubidium 85.4678	38 Sr ストロンチウム Strontium 87.62	39 Y イットリウム Yttrium 88.9058	40 Zr ジルコニウム Zirconium 91.224	41 Nb ニオブ Niobium 92.9064	42 Mo モリブデン Molybdenum 95.95	43 Tc テクネチウム Technetium [99]	44 Ru ルテニウム Ruthenium 101.07	45 Rh ロジウム Rhodium 102.906	46 Pd パラジウム Palladium 106.42	47 Ag 銀 Silver 107.868	48 Cd カドミウム Cadmium 112.414	49 In インジウム Indium 114.818	50 Sn 錫(スズ) Tin 118.710	51 Sb アンチモン Antimony 121.760	52 Te テルル Tellurium 127.60	53 I 沃(ヨウ)素 Iodine 126.904	54 Xe キセノン Xenon 131.293
6	55 Cs セシウム Cesium 132.905	56 Ba バリウム Barium 137.327	※1	72 Hf ハフニウム Hafnium 178.49	73 Ta タンタル Tantalum 180.948	74 W タングステン Tungsten 183.84	75 Re レニウム Rhenium 186.207	76 Os オスミウム Osmium 190.23	77 Ir イリジウム Iridium 192.217	78 Pt 白金(プラチナ) Platinum 195.084	79 Au 金 Gold 196.967	80 Hg 水銀 Mercury 200.592	81 Tl タリウム Thallium 204.384	82 Pb 鉛 Lead 207.2	83 Bi ビスマス Bismuth 208.980	84 Po ポロニウム Polonium [210]	85 At アスタチン Astatine [210]	86 Rn ラドン Radon [222]
7	87 Fr フランシウム Francium [223]	88 Ra ラジウム Radium [226]	※2	104 Rf ラザホーヂウム Rutherfordium [267]	105 Db ドブニウム Dubnium [268]	106 Sg シーボーギウム Seaborgium [271]	107 Bh ボーリウム Bohrium [272]	108 Hs ハッシウム Hassium [277]	109 Mt マイトネリウム Meitnerium [276]	110 Ds ダームスタチウム Darmstadtium [281]	111 Rg レントゲニウム Roentgenium [280]	112 Cn コペルニシウム Copernicium [285]	113 Nh ニホニウム Nihonium [278]	114 Fl フレロビウム Flerovium [289]	115 Mc モスコビウム Moscovium [289]	116 Lv リバモリウム Livermorium [293]	117 Ts テネシン Tennessee [293]	118 Og オガネソン Oganesson [294]

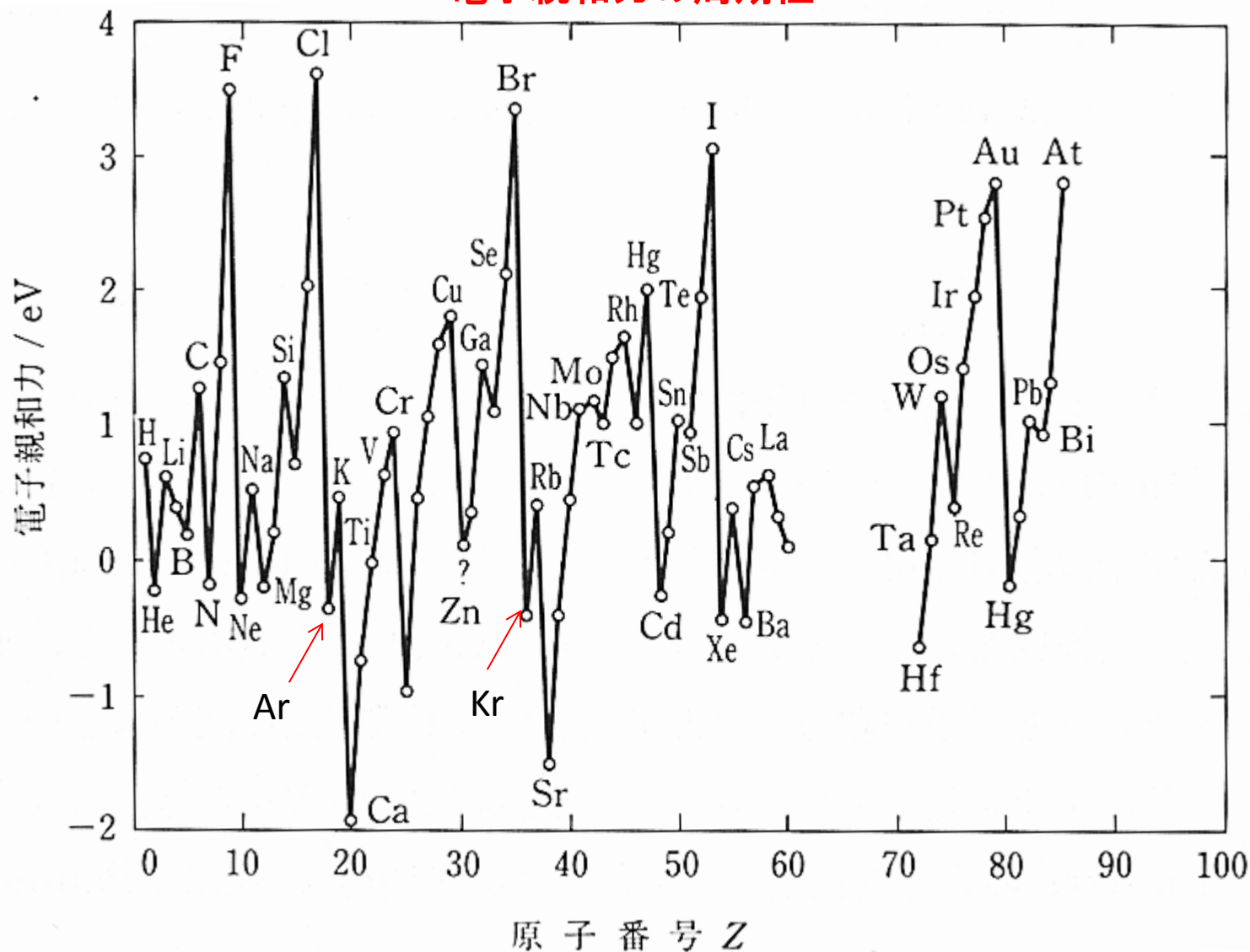
※1 ランタノイド系	57 La ランタン Lanthanum 138.905	58 Ce セリウム Cerium 140.116	59 Pr プラセオジウム Praseodymium 140.908	60 Nd ネオジウム Neodymium 144.242	61 Pm プロメチウム Promethium [145]	62 Sm サマリウム Samarium 150.36	63 Eu ユウロビウム Europium 151.964	64 Gd ガドリニウム Gadolinium 157.25	65 Tb テルビウム Terbium 158.925	66 Dy ジスプロシウム Dysprosium 162.500	67 Ho ホルミウム Holmium 164.930	68 Er エルビウム Erbium 167.259	69 Tm ツリウム Thulium 168.934	70 Yb イッテルビウム Ytterbium 173.045	71 Lu ルテチウム Lutetium 174.967
※2 アクチノイド系	89 Ac アクチニウム Actinium [227]	90 Th トリウム Thorium 232.038	91 Pa プロトアクチニウム Protactinium 231.036	92 U ウラン Uranium 238.029	93 Np ネプツニウム Neptunium [237]	94 Pu プルトニウム Plutonium [239]	95 Am アメリシウム Americium [243]	96 Cm キュリウム Curium [247]	97 Bk バークリウム Berkelium [247]	98 Cf カリホルニウム Californium [252]	99 Es アインスタイニウム Einsteinium [252]	100 Fm フェルミウム Fermium [257]	101 Md メンデレビウム Mendelevium [258]	102 No ノーベリウム Nobelium [259]	103 Lr ローレンシウム Lawrencium [262]

イオン化エネルギー



電子親和力

電子親和力の周期性



NaCl構造を持つ
結晶例

LiF
LiCl
LiBr
LiI
NaF
NaCl
NaBr
NaI
KF
KCl
KBr
KI
RbF
RbCl
RbBr
RbI