

共有結合(続き)

共有結合は非金属(p軌道の一部に空きがある原子)同士の結合。2つの原子核が近付くと、2つの核を電子が周回する、新しい電子軌道(分子軌道)ができる。分子軌道も原子の電子軌道と同じく、節が多いほどエネルギーが高くなるが、球対称でなくなるため、軌道の形は原子軌道よりも複雑になる。2つの原子の電子を、分子軌道に下から(エネルギーの低い順に)入れていき、電子のエネルギーの総和が、結合前よりも低くなるなら、それらの原子は共有結合する。希ガス原子の場合は、分子軌道に電子を入れても安定になれないので、結合しない。

オクテット則と電子式

分子軌道の考え方は、分子の結合のしかたを正確に説明してくれるのだが、結合の結果どんな分子軌道ができるのかは、コンピュータを使って計算してみないとわからず、簡便とは言えない。

オクテット則や電子式の考え方は、分子軌道よりも古いが、定性的かつシンプルに分子の形を説明できる。

非金属元素は最外殻電子が不足しており、そこに電子をとりこんで閉殻構造(最外殻のs, p軌道がすべて電子で埋まった状態)になると、最も安定になる。

共有結合とは、2つの原子が電子を共有することで、閉殻構造になること、と言い換えられる。

原子の最外殻電子を、黒い●で表した $\text{N}::\text{N}$ のような表現を電子式と呼ぶ。

イオンの場合には $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}]^{2-}$ のように表記する。電子式を使うと、分子の結合のしかたが簡単に推測できる。

分子の立体構造

電子式だけでは、原子の間のつながり方はわかっても、立体構造が予測できない。**VSEPRモデル** (Valence Shell Electron Pair Repulsive model 原子価殻電子対反発モデル)を使うと、立体構造が予測できる。

VSEPRモデル

VSEPR(原子価殻電子対反発モデル)は、分子の形を的確に予測する単純明快な方法である。

1. まず電子式を書く。これにより、原子の並び順と、結合の多重度と、各原子の非結合電子対がわかる。
2. それぞれの原子の、高電子密度領域(結合と非結合電子対)の総数を数える。
この時、
 - a. 非結合電子対が複数ある場合は、それぞれを別々に数える。(H₂Oは非結合電子対が2箇所)
 - b. 多重結合はそれぞれ一箇所と数える(CO₂は二重結合が2箇所、非結合電子対なし)
3. 高電子密度領域の数から、高電子密度領域の立体配置が決まる。
 - a. 2ヶ所→直線
 - b. 3ヶ所→三角形
 - c. 4ヶ所→正四面体
 - d. 5ヶ所→双三角錐またはピラミッド型
 - e. 6ヶ所→正八面体

窒素分子N₂
http://chem.eng.kyushu-u.ac.jp/chem/n2n2.html

オクテット則

$\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}:\text{H}$ あるいは $\text{H}-\text{H}$ あるいは $\text{H}-\text{H}$
 $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \rightarrow \text{:}\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}\text{:}$ あるいは $\text{:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$ あるいは $\text{O}=\text{O}$
 $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:} + \text{:}\ddot{\text{N}}\text{:} \rightarrow \text{:}\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}\text{:}$ あるいは $\text{:}\ddot{\text{N}}\equiv\ddot{\text{N}}\text{:}$ あるいは $\text{N}\equiv\text{N}$

孤立電子対 共有電子対 不對電子 $\text{:}\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}\text{:}$ を電子式と呼ぶ

例: 水H₂O

1. まず、電子式を書く。

$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$

2つの共有電子対+
2つの孤立電子対
=4つの高電子密度領域

例: 水H₂O

2. 立体構造が決まる

高電子密度領域 2箇所

例: 水H₂O

3. 孤立電子対の方向を選ぶ

孤立電子対

孤立電子対のほうが、互いの反発が大きいの、
孤立電子対同士が遠くなるように方向を選ぶ。

例: 水H₂O

4. 角度を微調整する

孤立電子対

孤立電子対のほうが、互いの反発が大きいの、
角度が広くなり、結合の間が狭くなる。

Butane
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Propanol
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Ethylene Glycol
 $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

孤立電子対

周期表

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
						H											He	
+2s												+2p						
+3s												+3p						
+4s												+4p						
+5s												+5p						
+6s												+6p						
87	88	104	105	106	107	108	109											
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm											
		55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
		+4f																
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Ni	Lr				

- ### 分類(I)
-
- 希土類金属
- アルカリ土類金属
- アルカリ金属
- ハロゲン
- 希ガス

分類(2)

金属

非金属

電子の手数だけ少ない、電子のうけとりやすさで分類

周期	1	2	3	4	5	6	7	8
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	1	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni Cu
5	(Cu)	Zn	2	3	As	Se	Br	Ru Rh Pd Ag
6	Rb	Sr	Yt ?	Zr	Nb	Mo	4	
7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8	Cs	Ba	Di ?	Ce ?				
9						5		
10			Er ?	La ?	Ta	W	6	Os Ir Pt Au
11	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi			
12				Th		U		

分類(3)

遷移金属元素

典型元素

(軌道(遷移)外殻ではない)空きがある元素

[illegible]

- 例: ${}_{22}\text{Ti}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ あるいは $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$

<http://bit.ly/教養物理化学>

先週の練習問題

問題1

金属の中には融点が非常に高いものがある。たとえばタングステンの融点は、ダイヤモンドの融点(3550°C)に近く、たいていのるつぼの融点よりもはるかに高温である。では、タングステンの融点はどうやって決めればいいのか？

解答例: 音響浮揚させレーザーで融かす。(ただし、金属はレーザーを反射するので融かしにくい。電磁気力による浮揚法で浮揚と加熱を同時に行う方法もある。)電球のタングステンフィラメントに電気を流して融かす。音響浮揚装置は超音波スピーカー(30 kHz程度)があれば自作できるはずです。(音速が340 m/sなので、30 kHzの音波の波長は1 cm程度、定在波の節の間隔だと5 mm程度)

そのほかの解答:

高压下で高温にする(高压にすると、融点は高くなり、さらにやっかいになります)、一点だけ集中的に加熱する(いけそう。タングステン自身をるつぼにする)、ほかの金属をまぜて融点を下げ、配合比を変えて予測する(これもいけそう)、シミュレーションや理論で推定する(そう期待したいところですが、なかなか正確な数字は出ません)

問題2

金は展性が大きく、1gの金を1 m²にまでひろげることができる。この薄い金箔の厚みは原子何層分か。金の密度は20 g cm⁻³、金原子一層の厚みは0.25 nmとする。

1 cm³ = 1 cm x 1 cm x 1 cm = 1 m x 1 m x 1 μm、1 gの金の体積は1/20 cm³しかないので、厚さは50 nm、つまり200原子層となる。

問題3

イオン結合性の物質も、水素結合性の物質も水によく溶ける。次の水溶性物質が、イオン性か水素結合性かを推測せよ: 砂糖、塩NaCl、エタノール、重曹NaHCO₃

エタノール、砂糖: 水素結合性、塩、重曹: イオン結合性

Q&A

ファンデルワールス力を利用したものは他にありますか？

接着剤はファンデルワールス力を利用しているものが多いです。固体の表面に塗ることで、固体表面のどこに入りこんで表面積をかせぎ、しばらくすると自身が固化してさらに強固に固定します。(接着剤はほかにゴム弾性や非ニュートン粘性など、いろんな物性のあわせ技でなんでもくっつけます。)ファンデルワールス力を使う接着剤は、接着剤をとりのぞくともとの状態に戻りますが、ほかに素材を溶かしてくっつける溶剤タイプの接着剤もあります。黒板にチョークの粉がくっつくのもファンデルワールス力でしょう。

カエルやイモリもファンデルワールス力でくっついているのですか？

カエルの吸盤は厳密には吸着しているわけではなく、摩擦を増やしている(靴の裏と同じ)だけだそうです。¹イモリもたぶん同じではないでしょうか。逆勾配のガラス板に登らせる実験をしてみてください。

g軌道を持つ元素はありますか？

例えば、水素にも2s軌道や2p軌道がありますが、そこに入るべき電子をもっていないので、通常はそれらの軌道は空です。すべての電子が、一番エネルギーの低くなる軌道にある状態を、その原子の基底状態と言います。一方、基底状態の水素に特定の波長の光を当てて、電子をより高いエネルギーの軌道に上げる(励起と呼びます)ことで、例えば2s軌道に電子が入った水素を作ることができます。ですから、すべての元素はg軌道をもっていますが、基底状態ではそこに電子が入っていません。電子を励起して、一時的に電子をg軌道に入れることは可能です。基底状態でg軌道電子を持つ元素は未発見ですが、周期表から推定すれば、122

¹ Drotlef, D. M. et al. Insights into the Adhesive Mechanisms of Tree Frogs using Artificial Mimics. Advanced Functional Materials 23, 1137–1146 (2013).

番元素以降ならg電子を持つでしょう。聞くとこでは、安定な原子核のマジックナンバーというものがあり、126番元素なら作れるかもしれない、という話です。(参考: スプーンと元素周期表)

NaK合金は作れますか？

YouTubeで検索したらでてきましたので、<http://bit.ly/教養物理化学> にリンクしておきます。NaとKの金属をエタノールの中でよく攪拌すると、表面の酸化皮膜がとれて、2つの柔らかい金属が混じり液体になるようです。これはさすがに危険そうなので、見学も遠慮しておきます。

金やダイヤモンドの融点は下げられますか？

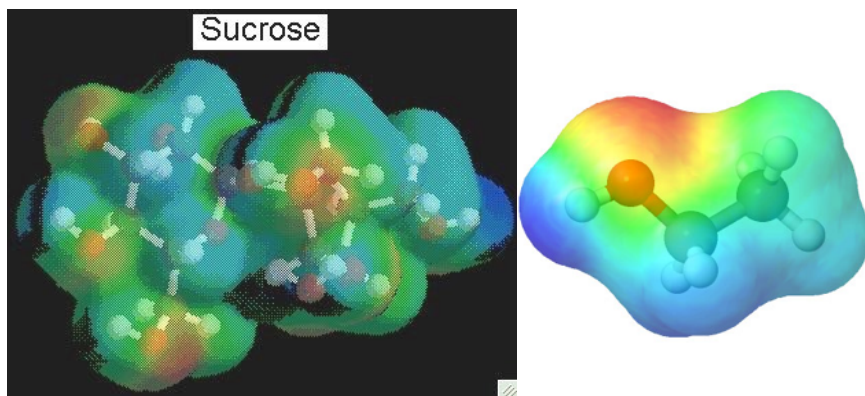
できます。2つ以上の成分の混合物や化合物にすると、もとの物質とは異なる性質が生じます。2成分の合金の融点に関しては、融点が2つの単体の融点の間になる場合(AuとCuやAuとPd)と、どちらの単体よりも低くなる場合(PbとSn(はんだ)、NaK合金)があります。共有結合性の炭素の場合は複雑ですが、炭素族のシリコンとの化合物SiCは、結晶構造がダイヤモンドと同じで、融点が少し低くなります。

温度の上限は？

温度とは熱運動のエネルギーの大きさのことで、運動エネルギーは速度の二乗に比例しますから、0以下にはできない=絶対0度が最低温度である²のはいいとして、最高温度はいくらでも大きい温度がありそうに思えます。実際、核兵器を使うと、物質の質量をエネルギーに変換することで、1億度を実現することも可能です。しかし、よく考えてみると、この宇宙に存在する物質の量は有限なので、すべての物質をエネルギーに変換しても、達成できる温度には上限があるはずです。その温度は、この宇宙ができた瞬間の温度(すべてのエネルギーが一点に集中していた時、つまりビッグバンから1プランク時間(10^{-43} 秒)後の温度)に等しく、プランク温度(10^{32} K=1億度の1億倍の1億倍の1億倍)と呼ばれています。ちなみに、プランクは量子論の創始者Max Planckにちなんでいますが、英語でPlankという、阿呆という意味もあるらしいので、「とほうもない、ばかばかしい」温度という意味でプランク温度と呼んでいる気がします。

砂糖やエタノールも水素結合するということは、電子が偏っているんですか？

はい。どちらの場合も、水の場合と同じく、酸素が水素から電子を引っ張るので、酸素が負に、水素が正に分極します。ネットで見付けた電子分布図を下に示します。(http://asd.molfield.org/php/view_details.php?id=120
<http://shodor.org/succeed-1.0/compchem/projects/fall00/sweeteners/index.html>)



² 熱力学的には、負の温度がありえます。