

化学基礎論 D

第3回

3-4 共有結合モデルとイオン結合モデル

どちらも両極端

↓

実際はその間

どう修正する？

「電気陰性度」, 「分極率」の導入

(1) 電気陰性度 *electronegativity*

共有結合中の
イオン結合性の指標

χ
カイ

化合物中における原子が電子を引っ付ける傾向を表す値

マリケン
Mulliken

$$\chi = \frac{1}{2} (I_1 + E_a)$$

I_1 が大 : 電子を出したがりない

E_a が大 : 電子を受け入れやすい

つまり

χ が大

||

電子を出さずに
受け入れたい

$\approx 5 \text{ eV}$

2.2 H							He
Li	Be	2.55 B	C	N	3.44 O	大 F	Ne
Na						3.16 大 Cl	
K						Br	
Rb						I	
小 Cs						At	

χ 最大 3.98

教科書 図 3.12

χ 最小
0.79

χ の差が大 = イオン結合性が強い



部分電荷

partial charge



x

χ 2.2 3.16

距離

||

「電気双極子 E-x=ト」

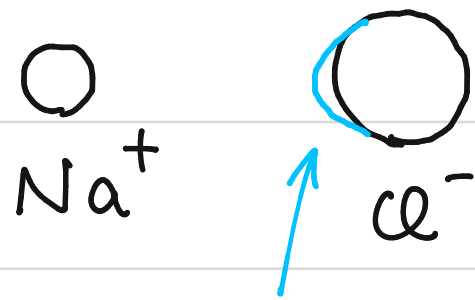
electric dipole moment

(2) 分極性

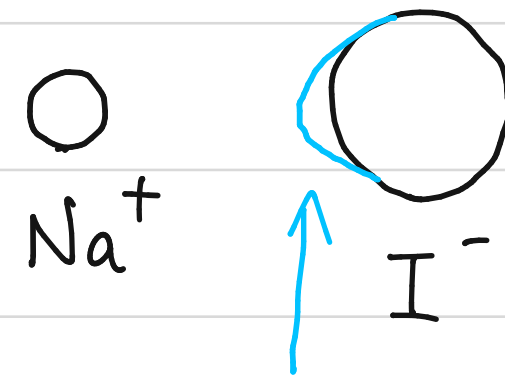
polarizability

イオン結合中の共有結合性の指標

アニオンについて



正電荷による
電子雲の変形
"
分極



サイズが大きい
アニオンの方が
変形が大きい

分極性の大きさ



カチオンにたいして

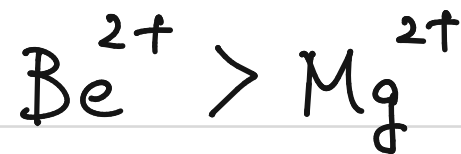
一般に分極性は小さい

相手のアニオンと分極させる力：分極能が重要になる

polarizing power

電荷が大きい } 分極能が大きい
サイズが小さい }

↳ (よりアニオンに近づきやすく
電子雲を引きつけやすい)



小 大

ア=ア₂の変形が大きいほど共有結合性が大きい

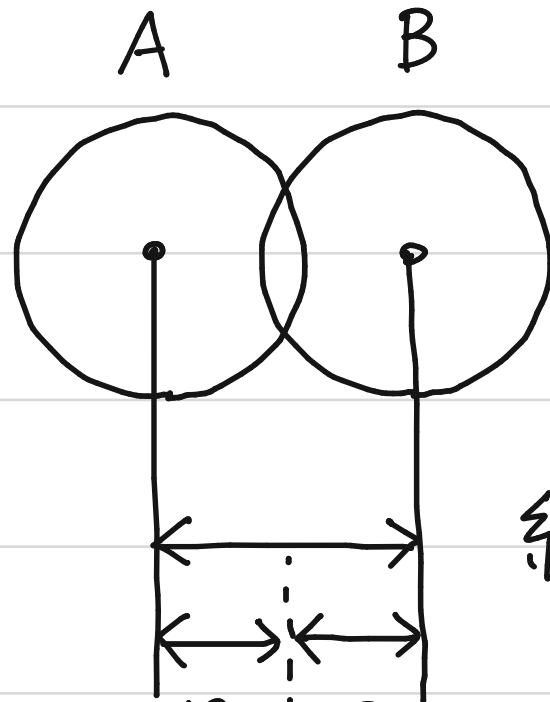
LiF

LiCl ← サイズ大 : 分極性大 ; 共有結合性が大

3-5 共有結合の強さと長さ

(1) 長さ

•



結合長 = 核間距離

共有結合半径

それぞれが

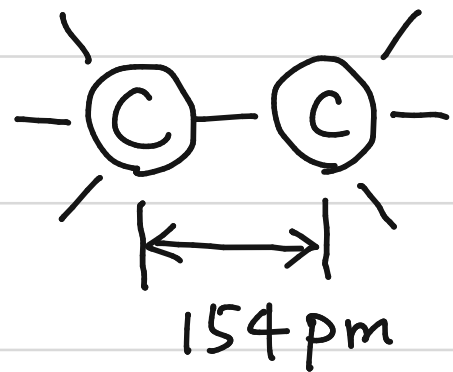
↑

これの和 $r_A + r_B$ 2"

R_{A-B} を予想できる

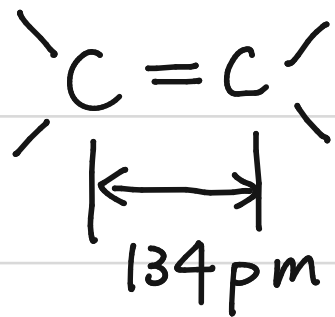
(例外あり)

• 結合次数との関係



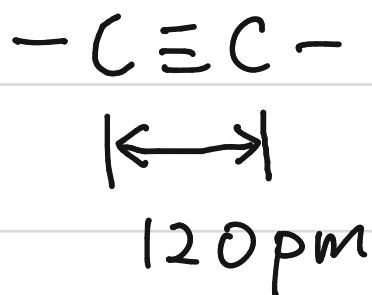
単結合

→ 共有結合半径
 $r_c = 77 \text{ pm}$



二重結合

$r_c = 67 \text{ pm}$



三重結合

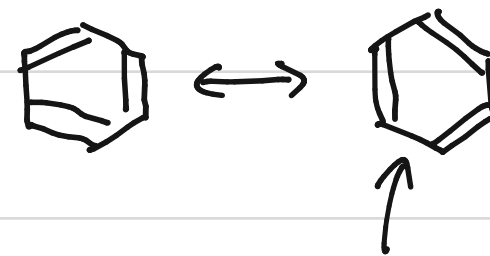
$r_c = 60 \text{ pm}$

長い



短い

共鳴構造



1.5重結合

$R_{cc} = 139 \text{ pm}$

単結合と二重結合の
中間.

• 半径の周期性

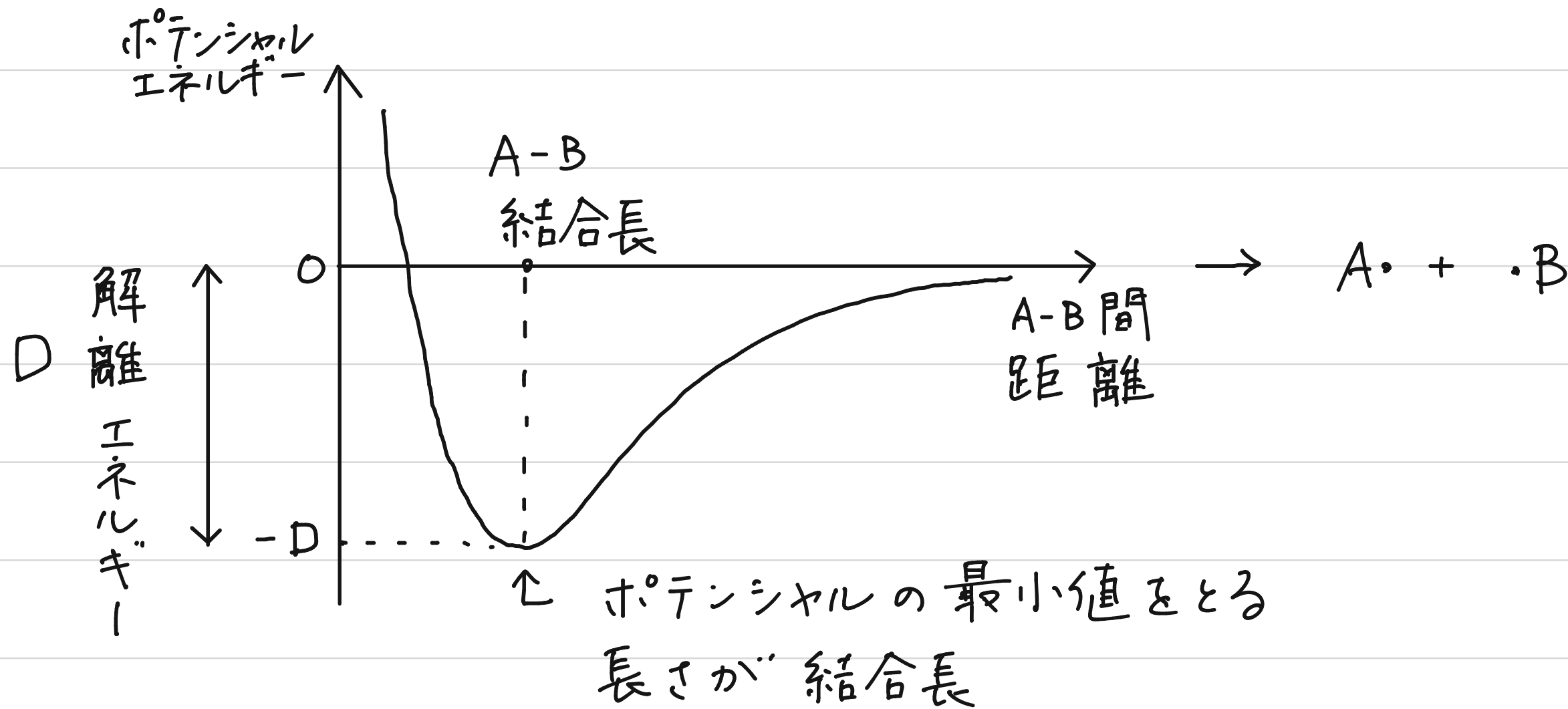
					He	
	B	C	O	N	F	Ne
					Cl	Ar
					Br	Kr
					I	Xe
					At	Rn

大 \longrightarrow 小 (top row)
 大 (left side)
 大 (bottom right)
 小 (top right)

	結合長 (pm)	原子半径 (pm)	
(F ₂)	142	58	小
Cl ₂	199	98	↑ ↓
Br ₂	228	114	
I ₂	268	134	大

例外 F₂ だけ $R_{FF} \gg 2r_F$
 ↑
 長い

(2) 結合の強さ = 解離エネルギーの大きさ



- ポテンシャルの深さ = 解離エネルギー D
- D が大きい = 「結合が強い」

• 結合次数との関係

	D (kJmol ⁻¹)		R _{AB} (pm)
C-C	348	小	154 大
C=C	612	↓	134 ↓
C≡C	837		大

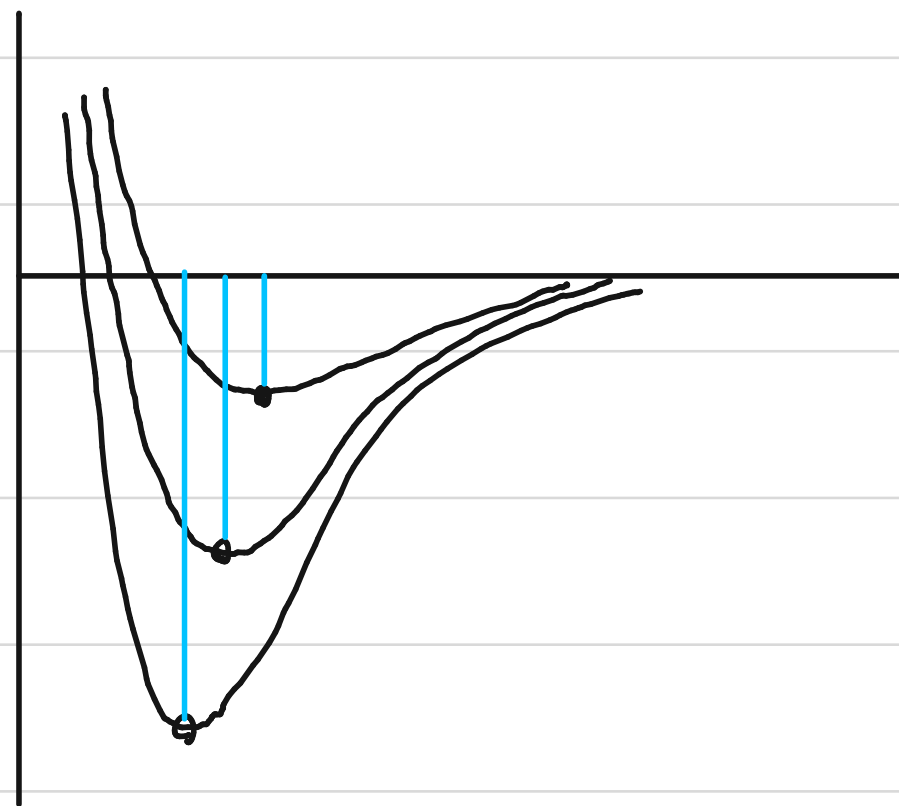
結合次数が大 → Dが大

N ₂	N≡N	↑	大
O ₂	O=O		
F ₂	F-F		小

上と同じ理由

・原子半径との関係

	R_{Hx}	D
H F	小	大
H Cl	↓	↓
H Br	↓	↓
H I	大	小



・同種の結合で比べるとき

ポテンシャル 浅い → 結合長い
: 深い → : 短い

◦ F₂ 分子の 特異性

	原子半径 (pm)	結合長 (pm)	解離エネルギー - D (kJ mol ⁻¹)
F ₂	58	142	146
Cl ₂	98	199	230
Br ₂	114	228	181
I ₂	134	268	139

→ 2倍より大

↑ 大

↓ 小

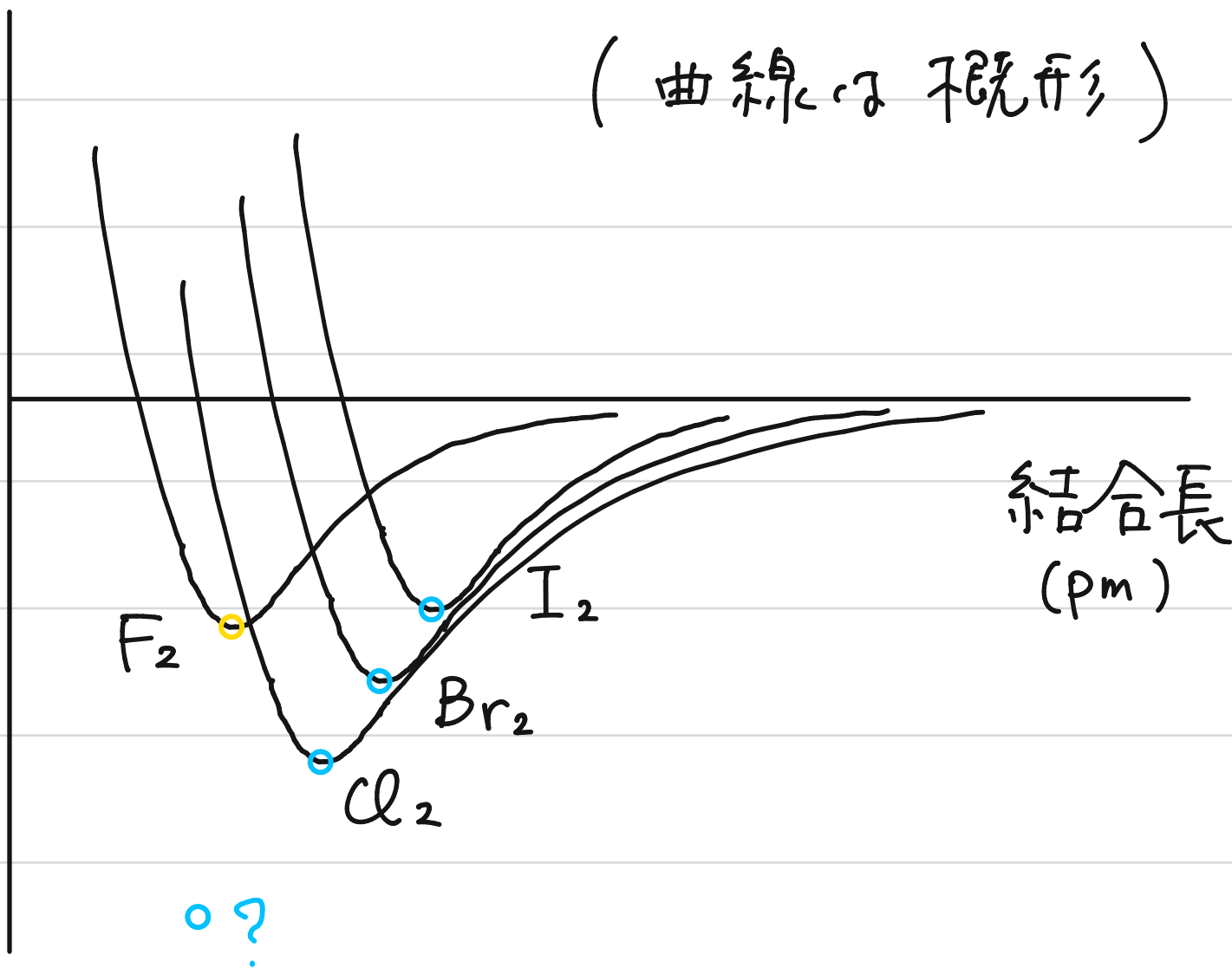
◦ F₂ だけ 例外的 に 結合長が長く、Dが小さい

ポテンシャル
エネルギー
(kJ mol^{-1})

(曲線の概形)

結合長
(pm) 解離エネルギー D
(kJ mol^{-1})

F_2	142	146
Cl_2	199	230
Br_2	228	181
I_2	268	139



原子半径が小さく、 $2r_F$ まで近づくと電子間反発が
(他の場合より) 大きいため、原子間距離が
 $2r_F$ より大きくなる。よって D が小さくなる。

量子化学計算による
最適化構造 R (Å)

	F ₂	Cl ₂
Hartree-Fock / 6-31G*	1.34	1.99
Hartree-Fock + MP2 / 6-31G*	1.42	2.01
実験値	1.42	1.99

↓

Hartree-Fock 法
= 1つの電子配置で状態を表す方法

2電子励起配置
の寄与が不可欠

MP2
= 互いの2電子励起配置との
混合(共鳴)を考慮する方法

(高エネルギーの状態)
との「共鳴」

宿題

1 教科書 119 ~ 124 ページ を読む

2 復習問題 3.11 B, 3.12 B, 3.13 B.
を解き. CLE から提出せよ.