

## 2. く の字型に酸素と水素の結合した水分子

### 電荷を持つ微粒子からなる原子には電荷なし

地球上の全ての物質は約 90 種の元素で構成されていますが、それらの元素は電子と中性子と陽子の 3 種の微粒子が組み合わされて出来ています。質量の小さな電子は  $9.1 \times 10^{-31}$  kg で負電荷を帯びていますが、その電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さく、陽子と中性子は強く結び付いて原子核を構成しています。Bohr はこのような重くて小さな原子核と軽くて大きな電子の存在する領域を持つ原子の構造が太陽とその周囲を惑星が周回している太陽系に類似する点が多くあることに着目して原子の構造を説明しました。そこで、比較のためにそれらの半径や質量や形状を表 2-1 に掲げておきます。太陽系では太陽の半径に対して約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量に比べて 0.1~0.00002% 程度の質量を持つ 8 個の惑星が同一平面の軌道上を周回していますが、酸素原子では原子核の半径に対して約 16000 倍の半径の球状の空間に 0.028% の質量を持つ軽い電子が 8 個分布しています。太陽系と同じように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。

太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますから、太陽系の天体の運動は Newton の力学で合理的に説明できます。これに対して、Bohr は原子核の持つ正電荷と電子の持つ負電荷の間に働く静電的な引力で原子核に電子が結び付けられている原子模型を考えました。

表 2-1 太陽系と酸素原子の比較

		太陽系	酸素原子
半径	中心部 (m)	$7.0 \times 10^8$	$1.0 \times 10^{-14}$
	外側部 (m)	$4.5 \times 10^{12}$	$1.6 \times 10^{-10}$
	中心部と外側部の比	6400	16000
質量	中心部 (kg)	$2.0 \times 10^{30}$	$3.3 \times 10^{-26}$
	外側部 (kg)	$2.7 \times 10^{27}$	$9.1 \times 10^{-30}$
	中心部と外側部の比	0.0014	0.00028
外側部の軌道の形状		円盤状	球状
中心部と外側部の間の力		万有引力	静電引力

Coulomb によると距離  $r_{ij}$  離れて電荷  $Q_i$  と  $Q_j$  を持つ  $i$  と  $j$  の 2 個の粒子間に働く静電的なエネルギー  $E_{ij}$  は真空中の誘電率を  $\epsilon_0$  とするとき式 2-1 で示すことができますから、これらの粒子は電荷が大きく距離が近いほど強く引き合ってエネルギー的に安定化します。Bohr の原子模型で周回している電子がこの関係式で表されるエネルギーを持っているとすれば、原子核に近い軌道の電子ほど強く結び付けられて安定化します。しかし、原子は非

常に小さくその中に存在する電子は極めて高速で運動していますから、Newton や Coulomb の確立した古典力学では合理的に解釈することができませんでした。その後、Schrödinger や Einstein よって確立された量子力学により、原子核の周囲に存在する電子の挙動が式 2-2 に示す半径  $r_n$  の軌道に式 2-3 に示すエネルギー  $E_n$  を持って原子核に捉われていると合理的に説明されました。ただし、 $h$  は Planck の定数、 $m$  は電子の質量、 $e$  は電子の電荷を意味する定数です。また、 $z$  と  $n$  はそれぞれ原子核に含まれる陽子の数と電子が動き回っている軌道の主量子数ですが、これらの変数は正の整数ですから、軌道半径  $r$  もエネルギー  $E_n$  も不連続に段階的に変化します。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{式 2-1}$$

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^2}{z} \quad \text{式 2-2}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \quad \text{式 2-3}$$

この量子力学による原子模型によれば、電子が動き回っている軌道の半径とエネルギーは式 2-2 と式 2-3 で表されますから、主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い半径の小さな内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。ここで原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数主量子数の 2 乗となり、主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 となります。駄菓子屋で売っている変玉のように層状に重なった原子の各軌道に 2 個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。しかし、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると主量子数が 1 増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。

主量子数が 1 と 2 の場合にはそれぞれの軌道が電子で充足されてから主量子数が 1 増加して次の軌道に電子は順次詰まってゆきますが、主量子数が 3 以上では、軌道が電子で完全には充足されないままに主量子数が 1 増加して外側の軌道に電子は詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道が隙間の空くように残ってしまいます。主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく一連の元素を遷移金属元素と呼び、元素の性質が互いに類似します。このことから、最外殻電子の数は 1~8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。このような元素の性質と陽子の数との間に見られる規則性を Менделеев (メンデレーフ) は周期表にまとめました。しかし、遷移金属元素の性質にも個性がありますから、これらの元素は一

表 2-2 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数  
元素記号  
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

括してしまうことが不適当と思われました。そのために、現在では化学の研究に表 2-2 に示すような周期表が使われおり、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。ここでは典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。特に最も外側の軌道の形で原子の形と大きさがきまり、その最外殻電子の数と元素の性質の間に相関関係が見られます。

## 同位元素は重さだけが異なる原子

原子は質量が格段に大きい陽子と中性子が結びついて原子核を形成し、その周囲に電子が分布する形で原子が出来ています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さいために、種々の原子を構成している陽子の数と中性子の数の和を原子の質量数といいます。原子の性質は原子核の周囲に広く分布する電子の数に大きく影響を受けています。そのため、質量数が異なる原子でも、陽子の数が同じであれば原子の性質が非常に似ていますから、これらを元素といいます。また、同じ元素でも質量数の異なる原子がいろいろとありますので、これを互いに同位元素と呼んでいます。化学者は陽子数の異なる原子にそれぞれアルファベットの 1~2 文字の記号を割り当て、質量数をその記号の左に上付きの数字で示して同位元素まで表すようにしています。たとえば、水素原子は陽子と電子が 1 つずつで中性子を含んでいませんから、 ${}^1\text{H}$  と表すことができます。

水素陽イオンは水素原子から 1 つの電子が失われたものですから、陽子だけとなります。そのため水素陽イオンと陽子は全く同じものです。ヘリウム原子 ( ${}^4\text{He}$ ) は陽子 2、中性子 2、電子 2 で出来ています。他にも陽子、中性子、電子の数の異なる原子が無限に考えられますが、陽子と中性子を結び付けている力が相対的に弱くなり原子核が壊れて分解し易くなるため、安定な元素は陽子の数が 83 以下に限られており、陽子の数が 84 以上の元素では不安定で、如何なる環境でも放射能を出しながら一定の寿命を持って徐々に壊れてゆきます。一般に不安定な原子の寿命は半分が壊れてゆくために要する時間（半減期）で表し、半減期の 10 倍の時間では  $(0.5)^{10}$  まで減少しますから、この値を計算すると約 0.1% しか残らないことになり、ほとんど壊れてしまいます。自然に存在する最も陽子数の大きな元素はウランですが、この元素の中で半減期の最も長い同位元素でも 10 億年です。さらに陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいます。このことから地球上で性質を知ることの出来る陽子の数の違う元素は 90 種類に限られています。また、自然界に存在する元素の陽子と中性子の数の割合は図 2-1 に示すように 1~1.5 の範囲で一定しており、陽子に対して中性子の割合がこの範囲から大きく外れた原子も不安定で分解します。

原子核は質量が格段に大きい陽子と中性子により形成されていますが、これらの陽子や

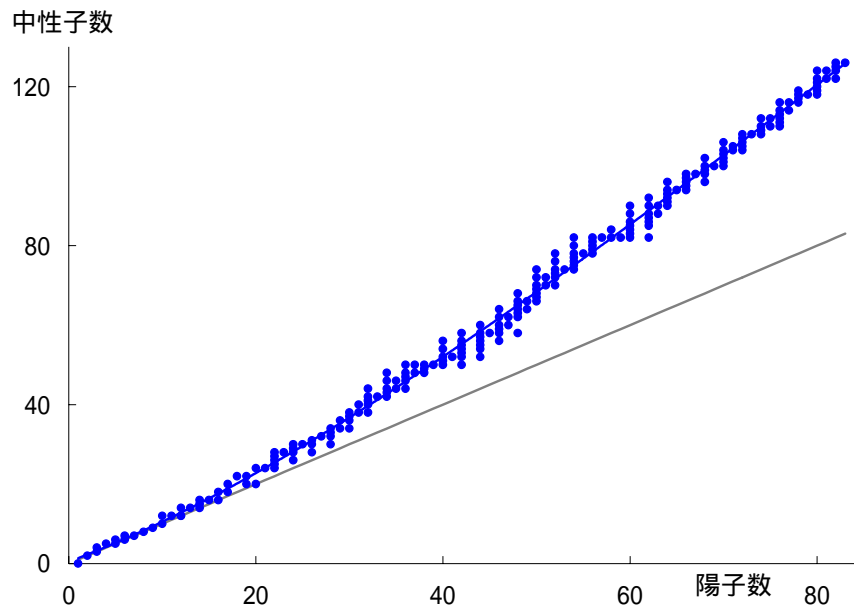


図 2-1 天然安定同位元素の陽子数と中性子数の割合

中性子を緊密に結び付けるためには非常に大きな力を必要とします。当然、このような原子核が壊れて分解するときには、壊れた破片と共に今まで陽子や中性子を結び付けていた大きな力がエネルギーとして放出されます。この原子核の分解は主に $\alpha$ 壊変と $\beta$ 壊変と $\gamma$ 壊変と核分裂の4種類の型に分類することが出来ます。 $\alpha$ 壊変は高いエネルギーを持つヘリウム原子が破片となって放射されますが、このとき原子核の中の2個の中性子と共に陽子が2個減りますから、ウラン ( $^{238}\text{U}$ ) からトリウム ( $^{234}\text{Th}$ ) へのように原子番号が2減り原子の種類も変わりますが同時に質量数も4減少します。 $\beta$ 壊変は原子核から電子を放射し、中性子が1個減り陽子が1個増えますから、トリウム ( $^{234}\text{Th}$ ) からプロトアクチニウム ( $^{234}\text{Pa}$ ) へのように原子番号が1増えて原子の種類が変わりますが質量数は変化しません。 $\gamma$ 壊変は原子核の中に残った歪みや余分のエネルギーを波長の極めて短い電磁波として放射する変化で、陽子の数も中性子の数も変化しませんから、原子の種類も質量数も変わりません。

核分裂は地球上では自発的には全く起こらない変化ですが、高いエネルギーを持つ中性子が衝突する時に原子核がバラバラに小さな破片の原子や陽子や中性子に壊れる変化で、大きなエネルギーを同時に放出します。比較的不安定な原子核に人為的に中性子を衝突させますとこの核分裂が起こりますが、同時に破片として放出する高いエネルギーを持った中性子が近くに存在する原子核に衝突して次の核分裂を起こします。結局不安定な原子核を持つ原子がすべて核分裂するまで連鎖的に続きますから、膨大なエネルギーを放出することになります。このような不安定な原子核を持つ原子を爆弾に詰めて、中性子を発生させる誘発装置を付けば原子爆弾の完成です。1945年8月に広島に投下された原子爆弾は質量数235のウラン ( $^{235}\text{U}$ ) に中性子発生装置を付けたものでしたが、質量数235の同位元素 ( $^{235}\text{U}$ ) はウランの中には極少量しか含まれず、質量数238の同位元素 ( $^{238}\text{U}$ ) が大部分を占めていま

す。しかし、同位元素は最外殻電子の軌道も数も同じですから、化学的に極めて類似した性質を持っており、質量数が 235 と 238 のウランのような同位元素の分離には高い分離技術を要します。

## 電子を受け取れば陰イオン、失えば陽イオン

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となつて中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。電子は負電荷を持つ微粒子ですから、原子から電子が失われれば全体として正電荷を帯びた陽イオンになりますし、原子に電子が取り込まれれば全体として負電荷を帯びた陰イオンになります。原子が集合した分子においてもそれぞれの原子には陽子と同じ数の電子が存在していますから、分子全体では電荷を持っていませんが、分子から電子が失われた時には分子は部分的あるいは全体的に正電荷を帯びますので、このようなものも陽イオンと呼びます。逆に分子に電子が取り込まれる時には分子が負電荷を帯びますので陰イオンと呼んでいます。

原子核に捉われている各電子はそれぞれ主量子数  $n$  と陽子数  $z$  を変数とする式 2-3 で定義されるエネルギー  $E_n$  を持っていますから、このエネルギー  $E_n$  を電子に与えれば原子核からのしがらみを断ち切って電子は無限の彼方に飛び去ってゆきます。主量子数  $n$  の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数  $n$  の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。そのために主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっています。当然、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、1 価の陽イオンとして正電荷を帯びてきます。さらに、大きなエネルギーを与えますと、この 1 価の陽イオンも電子を放出して 2 価の陽イオンになります。原子や陽イオンから電子を引き離すために要するこのエネルギー  $E_n$  はイオン化エネルギーといい、種々の元素のイオン化エネルギーを表 2-3 に掲げておきますが、この値が小さいほど原子やイオンは電子を放出し易いことを意味します。表 2-3 に示すようにアルカリ金属元素の Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たず、同じ主量子数の元素としては  $Z$  の値が最も小さいために小さなイオン化エネルギーを示しますから、1 価の陽イオンになり易いことが分かります。しかし、アルカリ金属元素の 1 価陽イオンはその主量子数の軌道の電子を既に持っていないから、2 個目の電子を放出して 2 価陽イオンになるためには、主量子数の小さな内殻軌道から電子を放出しなければならず、大きなエネルギー  $E_n$  を要します。同様に、Mg や Ca や Sr などのアルカリ土類金属元素と Al や Ga などの土類金属元素は外殻電子を容易に放出して、それぞれ 2 価陽イオンと 3 価陽イオンになりますが、さらに多くの電子を放出するためには内殻電子の放出による大きなイオン化エネルギー  $E_n$  を要します。

原子から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときはイオン化エネルギーを要しますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化エネルギー

表 2-3 主な金属元素のイオン化エネルギー $E_n$  (kcal/mol)

原子番号	元素	最外殻電子		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$
		主量子数	電子数			
1	H	1	1	319		
3	Li	2	1	127	1769	2863
4	Be	2	2	219	426	3597
11	Na	3	1	121	1106	1661
12	Mg	3	2	180	352	1873
13	Al	3	3	141	440	665
19	K	4	1	102	744	1092
20	Ca	4	2	144	278	1197
21	Sc	4	2	154	301	579
22	Ti	4	2	160	319	648
23	V	4	2	158	345	695
24	Cr	4	1	159	390	728
25	Mn	4	2	175	369	752
26	Fe	4	2	185	388	744
27	Co	4	2	185	406	793
28	Ni	4	2	179	426	844
29	Cu	4	1	181	475	891
30	Zn	4	2	221	420	940
31	Ga	4	3	141	444	718
37	Rb	5	1	98	643	1104
38	Sr	5	2	134	258	1010

一に相当するエネルギーを放出します。同じように原子が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式 2-3 に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを放出します。種々の元素の電子親和力を表 2-4 に掲げて起きますが、この値が大きいほど放出するエネルギーが大きいので陰イオンになりやすい性質を持っています。式 2-3 から明らかなように、主量子数が小さな原子ほど放出するエネルギーが大きくなりますから、より陰イオンになりやすい傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が少ないので放出するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

表 2-4 元素の電子親和力 (kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	0.0	P	17.7
He	0.0	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-57.6	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	0.0	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-55.4	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

最外殻電子を7個持つFやClやBrやIなどのハロゲン元素は同じ主量子数を持つ元素のなかで陽子数  $z$  が大きいために大きなエネルギーを放出しますが、陰イオンの最外殻軌道の許容量を満たしますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。このように同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素ではイオン化エネルギーも電子親和力も小さいので、陽イオンになり易い性質を示します。また、陽子数が大きく最外殻電子の数が多原子ではイオン化エネルギーも電子親和性も大きいので、陰イオンになり易い性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化エネルギーが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。

まとめると、原子のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子の数が元素の性質を決定付けますから、Менделѣев (メンデレーフ) が見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表 2-2 の周期表が合理的に説明できます。

このように原子がエネルギーを受け取って電子を放出しますと陽イオンが生成し、エネルギーを放出して電子を受け取りますと陰イオンが生成します。ここで生成する陽イオンと陰イオンはそれぞれ正電荷と負電荷を帯びていますから、式 2-1 に示すような静電的な



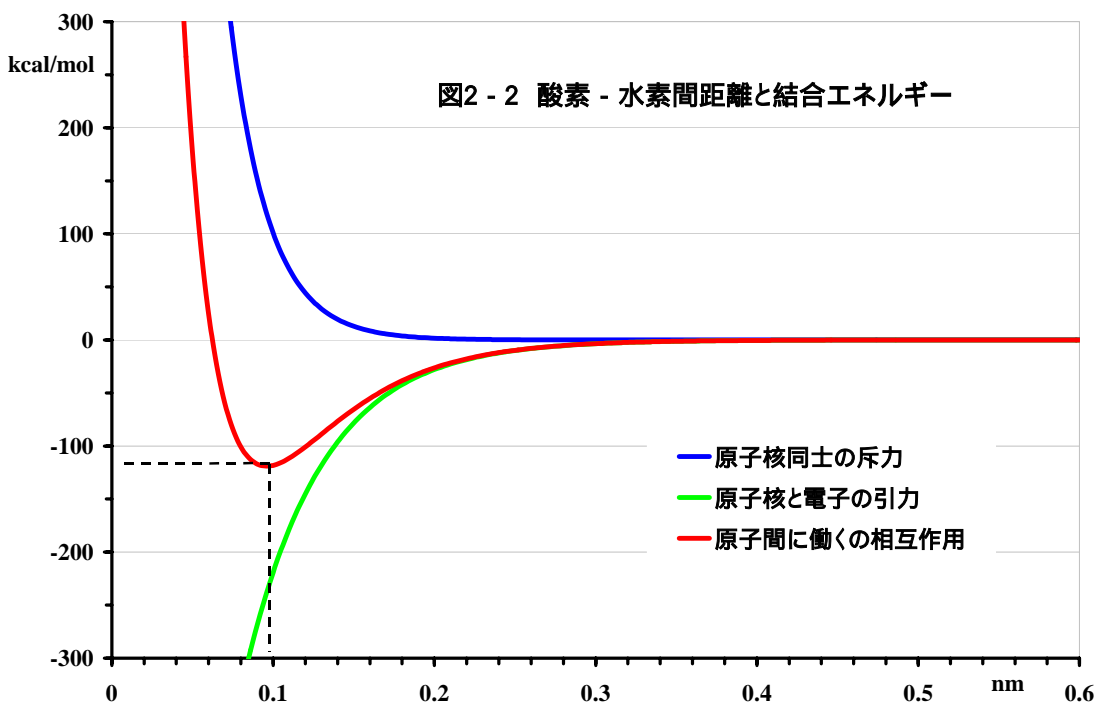
引力が働き互いに近付いて結び付けられます。このように陽イオンと陰イオンが静電的な引力で物質を形作る結び付きをイオン結合と呼んでいます。アルカリ金属元素は小さなイオン化エネルギーを示しますから、1 価の陽イオンになり易く、ハロゲン元素は大きな電子親和力と呼ばれるエネルギーを放出しますから、1 価の陰イオンになり易い性質を示します。このアルカリ金属元素とハロゲン元素の間では容易に電子とエネルギーの遣り取りが行われますから、それぞれ陽イオンと陰イオンになり互いに静電的な引力により引き合っ

## 結合により安定化する原子

原子の中心に座る原子核は正電荷を帯び、周囲を動き回る電子は負電荷を帯びていますから、2 つの原子が接近するときには、一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して引力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。他方、2 つの原子の原子核が接近すれば、当然、静電的な斥力が働きます。しかし原子同士の間でも電子は極めて高速で運動していますから、原子の相互作用も量子力学で考えなければなりません。原子の最外殻電子を含む軌道が互いに相互作用をしますと、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の 2 つを生じます。

すでに 2 個の電子で充足されている軌道同士が相互作用しますと、不安定な軌道と安定な軌道の両軌道に電子が充足しますから、全体としてエネルギーの安定化が起こらず 2 つの原子は互いに結び付くこともなく結合を形成しません。2 つの原子がそれぞれ 1 個しか電子の入っていない軌道を持つときには、相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですから、この軌道には電子が充足しません。原子間に同時に生じるエネルギー的に安定な軌道に両原子に属する 1 個ずつの電子が移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な状態になり原子は共有結合と呼ばれる結合を形成します。また、2 個の電子で充足した軌道と電子の入っていない軌道が相互作用するときにも、2 個の電子を安定な軌道に移動させて配位結合と呼ばれる結合をします。

原子を結び付ける基礎となる静電的な相互作用は式 2-1 に示すように距離に反比例しますから、原子が互いに接近すれば引力も斥力も大きくなりますが、原子核の大きさに比較して電子の分布する領域が格段に大きいため、2 つの原子の間に働く引力と斥力の大きさも原子間距離により変化します。Morse が 2 つの原子が接近するときのこのような静電的な引力と斥力の関係を近似していますので、その関係式に基づいて計算した酸素原子と水素原子の間に働く引力と斥力の大きさを図 2-2 に示します。図の黄緑色の線で示すように原子間の距離が小さくなるほど次第に原子核と電子の間に働く引力が大きくなり大きな安定化が起こります。また、原子が極めて接近する時に図の青色の線で示すように原子核の間に働く斥力は急激に増加し不安定になります。この引力と斥力が同時に働いて打



ち消しあいますから、図の赤色の線で示すようにある原子間距離において最もエネルギー的に安定になります。結果として、この原子間距離よりも 2 つの原子が近付いても遠ざかってもエネルギー的に不安定になりますから、2 つの原子はこのような原子間距離を保って安定化します。

2 つの原子が相互作用を起こすことによって最も安定化した状態までのエネルギーの大きさを結合エネルギーと呼び、そのときの原子間距離を結合距離と呼んでおり、種々の原子間の結合の平均的な結合距離  $R$  と結合エネルギー  $E$  を表 2-5 にまとめました。大きな結合エネルギーを持つ結合では大きなエネルギーの安定化を生じますから、結合を構成する原子が強く結ばれていますし、小さな結合エネルギーを持つ結合は容易に開裂して分解してゆきます。これらの結合は電子を挟んで 2 個の原子が静電的に引き合う力ですから、一般的には互いの距離が小さければそれだけ大きな結合エネルギーを示します。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の軌道のうちの 1 個ずつが相互作用する単結合、2 個ずつの軌道が相互作用する 2 重結合、3 個ずつが相互作用する 3 重結合の 3 種類があります。単結合では図 2-3(A)のように結合軸の上で相互作用して  $\sigma$  結合と呼ばれる結合を形成します。2 重結合では 1 個ずつの軌道が結合軸上で相互作用する  $\sigma$  結合を作っていますが、残りの 1 個ずつの軌道は軸

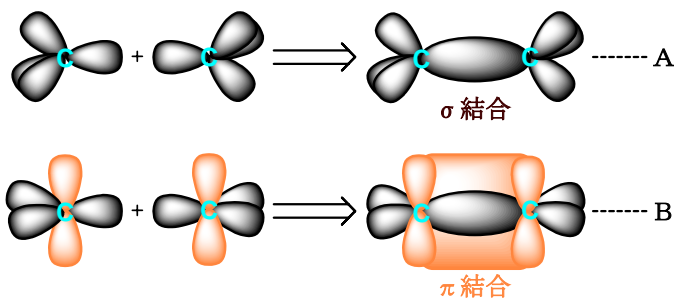


図2-3 C-C単結合とC=C2重結合

上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の軌道は図2-3(B)の褐色に示すように側面で相互作用し、これを $\pi$ 結合と呼んでいます。3重結合は3個ずつの軌道のうち、1個ずつの軌道の結合軸上で相互作用する $\sigma$ 結合と残りの2個ずつの軌道で作られる2本の $\pi$ 結合からできています。2重結合に関与している $\pi$ 結合が関与しなくなって単結合に変化するときには、2重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。この2重結合と単結合の結合エネルギーの差は $\pi$ 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素=炭素2重結合の平均的な結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が平均的に83kcal/molですから、炭素=炭素2重結合のうちで $\pi$ 結合の結合エ

表2-5 共有結合の結合距離(R, nm)と結合エネルギー(E, kcal/mol)

結合	化合物	R	E	結合	化合物	R	E
C-H	CH <sub>3</sub> -H	0.109	104	C-O	CH <sub>3</sub> -OH	0.143	91
C-H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H	0.111	98	C-O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	0.136	112
C-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	0.108	112	C-O	CH <sub>3</sub> O-CH <sub>3</sub>	0.143	80
C-H	HOCH <sub>2</sub> -H	0.110	92	C=O	CH <sub>3</sub> CH=O	0.122	81
C-H	CH <sub>3</sub> CO-H	0.109	86		( $\pi$ 結合)		
C-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-H		74	C=O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	0.123	80
N-H	NH <sub>2</sub> -H	0.101	94		( $\pi$ 結合)		
N-H	CH <sub>3</sub> NH-H	0.101	92	C=O	OC=O		128
N-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH-H		80	C-N	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	0.147	79
O-H	HO-H	0.096	119	C-N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	0.143	100
O-H	CH <sub>3</sub> O-H	0.096	102	C-F	CH <sub>3</sub> -F		108
O-H	CH <sub>3</sub> COO-H		112	C-Cl	CH <sub>3</sub> -Cl	0.178	84
C-C	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	0.154	88	C-Cl	CCl <sub>3</sub> -Cl	0.177	73
C-C	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	0.146	112	C-Br	CH <sub>3</sub> -Br	0.193	70
C-C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	0.153	100	C-I	CH <sub>3</sub> -I	0.214	56
C-C	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.139	138	N-N	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>		59
	( $\pi$ 結合)		55	N=N	HN=NH		100
C=C	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	0.134	83		( $\pi$ 結合)		41
	( $\pi$ 結合)		74	N $\equiv$ N	N <sub>2</sub>	0.110	113
C $\equiv$ C	CH $\equiv$ CH	0.120	72		( $\pi$ 結合)		
	( $\pi$ 結合)		54	O-O	HO-OH	0.148	50
C=C	CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	0.135	100	O=O	O <sub>2</sub>	0.121	119
	( $\pi$ 結合)		66		( $\pi$ 結合)		

エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、 $\sigma$  結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。

このように 2 個の原子が近付いて互いに相互作用するときに、2 個の原子の間に電子を挟んで静電的な引力が働き、共有結合あるいは配位結合します。この結合では陽イオンにも陰イオンにもイオン化することなく 2 個の原子が結合しますから、水素分子や窒素分子や酸素分子や炭素—炭素結合などのように同じ種類の原子同士でも結合することが出来ます。

### 共有結合はイオン結合性を兼ね備えている

前節で考えたように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すように陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子がその周囲に広く分布しています。2 つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が相互作用して静電的な引力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。結果として 2 個の電子がそれぞれ静電的な引力により 2 つの原子核を引き付け両原子が共有結合と呼ばれる結合で結び付けられます。このとき働く静電的な引力は式 2-1 に示されるように原子核と電子が持つそれぞれの電荷の積に比例し、原子核と電子の間の距離に反比例します。水素分子のように同じ原子同士が共有結合する場合には、原子核の正電荷も原子半径も同じですから、一方の原子の電子と他方の原子核の間に働く静電的な引力と一方の原子核と他方の原子の電子に働く静電的な引力は等しくなります。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力は等しく、原子間で電子の偏りは起こりません。

しかし、炭素—水素結合や炭素—酸素結合のように 2 つの異なる原子が共有結合する場合には、それぞれの原子核の正電荷も原子半径も異なりますから、一方の原子に属する電子と他方の原子核の間に働く静電的な引力と一方の原子核と他方の原子の電子に働く静電的な引力は当然異なってきます。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力にも差が生じて、原子間で電子の偏りが生まれます。2 つの異なる原子からなる塩化水素の場合には、結合に関与する 2 個の電子は若干塩素の原子核に引き付けられますから、塩素原子の近くに電子が偏ります。結果として、結合することにより水素原子は電子が若

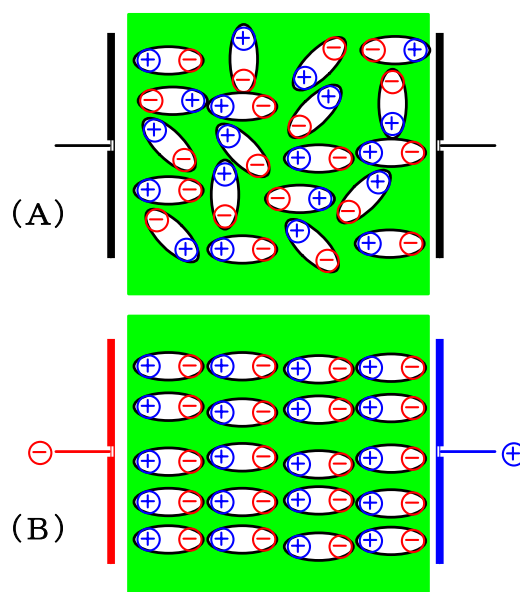


図2-4 誘電分極の模式図

干減少して正電荷を帯び、わずかな陽イオンの性質を示すようになります。また、塩素原子は電子が逆に増加して負電荷を帯びるようになります。これらの分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて図 2-4 (A) の模式図のように物質全体とし電荷の偏りを互いに打ち消します。

原子間に電子の偏りのない水素分子が正負の電位差のある電場の中に存在しても、分子の中に電荷の偏りはありませんから、水素分子は何の影響も受けません。しかし、原子間に電子の偏りのある塩化水素では、塩素原子が負の電荷を帯びるように分子には電荷の偏りがありますから、正負の電位差のある電場の中では塩化水素分子は塩素原子が正の電位の方向に、また水素原子が負の電位の方向に静電的な引力を受けて引き付けられます。そのため、図 2-4 (B) の模式図のように自由に動き回ることでできる気体や液体の塩化水素の分子は分子の重心を中心に回転して、電場を打ち消すように分子が整列します。塩化水素のように 2 つの異なる原子で構成されている二原子分子では同じように電子の偏りを持っていますが、その偏りの大きさはそれぞれ異なります。このような分子を電場の中に置きますと、電荷の偏りを持つ分子と電場の間には双極子モーメントと呼ばれる分子の重心を中心とする回転力が働きます。この双極子モーメント  $\mu$  は式 2-4 に示すように電荷の偏りの原因となる正負の電荷を持つ原子の間の距離  $r$  とそのそれぞれの電荷の大きさ  $\delta$  に比例します。

$$\mu = \delta \cdot r \quad \text{式 2-4}$$

このように電場の影響を受けて分子の整列した状態から電位差を 0 にして電場の影響を取り去りますと、整列していた分子は乱雑な方向に列を乱してゆき、そのとき電気エネルギーを放出します。電場の中に置いた物質が電場を取り去ることにより放出するこの電気エネルギーとその物質の中に含まれる分子の数から双極子モーメントを実験的に求めることができます。原子間距離  $r$  は X 線回折などの方法で別途実験的に求めることができますから、二原子分子上にある電荷の大きさが求められます。

例えば、塩素陰イオンと水素陽イオンがイオン結合で結ばれて塩化水素ができていると仮定すると、陽イオンでは電子 1 個に相当する正電荷が存在し、陰イオンの上には電子 1 個に相当する負電荷が存在します。電子の電荷は  $4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$  と報告されていますから、イオン結合の場合の電荷の偏りは  $4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$  となります。

表 2-6 ハロゲン化水素の双極子モーメントと電子の偏り

	HF	HCl	HBr	HI
$\mu$ ( $\times 10^{18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ )	2.0	1.03	0.79	0.38
$r$ (nm)	0.092	0.127	0.141	0.161
電子の偏り (%)	45	16.5	12	5

しかし、塩化水素分子の双極子モーメントは  $1.03 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$  と実測されていますし、水素と塩素の原子間距離は  $0.13 \text{nm}$  ( $1.3 \times 10^{-8} \text{cm}$ ) と報告されていますから、式 2-4 から原子上にある電荷の大きさは  $7.19 \times 10^{-11} \text{esu}$  と算出することができます。この電荷の大きさとイオン結合とで結ばれていると仮定した時の電荷の偏りの大きさとの比較から、塩化水素の結合は 83.5%の共有結合と 16.5%のイオン結合の混ざり合ったような性質を持っていると考えられます。言い換えれば、塩化水素分子の結合は塩素原子が 16.5%負の電荷を持ち水素原子が 16.5%正の電荷を持って共有結合していることを示しています。表 2-6 には代表的な二原子分子のハロゲン化水素の双極子モーメントとその結合の電荷の偏りをまとめておきます。この表からも分かるように同じ系列のハロゲン化水素を比較しても、ハロゲン原子が異なると電子の偏りが大きく変化しますから、当然、化学的性質も異なります。しかし、双極子モーメントを多くの物質について測定することは困難ですし、簡単な構造を持つ二原子分子は日常生活で広く利用されている物質の中では極めて限られています。結合の上における電子の偏りは物質の性質や化学反応性に大きく影響を与えますが、その結合の電子の偏りを調べることは容易ではありません。

$$\chi_A - \chi_B = \left( E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{式 2-5}$$

このような状況の下で、A と B の 2 種の原子間の結合エネルギー  $E_{A-B}$  を基にして Pauling

表 2-7 Pauling の電気陰性度

<b>H</b>																
2.1																
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Ac</b>	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

は種々の物質の共有結合における電子の偏りを求める簡単な計算式を式 2-5 の形で提案しましたが、これは電気陰性度  $\chi$  と呼ばれる実験値で値が大きい原子ほど結合上の電子を引き付けます。結合は 2 種の原子の間の相対的な関係に基づきますが、値の大きな原子ほど陰イオンの性質を、値の小さな原子ほど陽イオンの性質を強く示します。例えば、水素原子と塩素原子の電気陰性度  $\chi_{\text{H}}$  と  $\chi_{\text{Cl}}$  はそれぞれ 2.1 と 3.0 ですから、塩化水素の結合が塩素原子に電子の偏りを持つことを示しており、先の双極子モーメントから求めた電子の偏りの傾向と一致しています。このように電気陰性度の値は化学を研究する上で便利に役に立っていますから、表 2-7 には現在広く用いられている電気陰性度の値を周期表に併せて掲げておきます。地球上に存在するほとんどの物質は種々の原子が多く集合した分子で構成されていますから、同種の原子間の結合ばかりでなく異種の原子間の結合でも結ばれています。それらの結合ではわずかながら電子の偏りが生まれ、共有結合とイオン結合の混ざり合った性質を示しています。

### 33%イオン結合性を持つ水の結合

水は地球上の至るところに存在し、極めて普遍性が高く生活に密着した物質ですから、水については熟知していて明らかにするようなことが無いように思われますが、意外に特異的な挙動や性質があります。水の分子は水素 2 原子と酸素 1 原子で構成されている地球上に存在する分子としては 6 番目に小さな分子量 18 の極めて小さな分子ですが、水の氷点は  $0^{\circ}\text{C}$ 、沸騰点は  $100^{\circ}\text{C}$  ですから、地球上では主に液体の状態が存在します。中東などの油田で産出する石油は非常に大量に自然界に存在する液体ですが、そのような大量の石油も大型のタンカーを海に浮かべて運搬していますから、海の水の量に比べれば石油は微々たる量に過ぎません。水は地球上に普遍的にしかも圧倒的に大量に存在する液体です。そのために水の性質や挙動が液体の標準的な性質や挙動と考えがちですが、水以外の多くの液体と比較しますと水はかなり個性的で特異な液体と考えられます。

一般的に、物質は種々の原子が共有結合で結ばれていますから、塩化水素の結合が電子の偏りを持っているように、多くの物質を構成している結合には結合軸に沿った方向に多少の電荷の偏りを持っており、結合の双極子モーメントも方向性を持っています。しかし、多くの原子が集合した多原子分子中の原子の位置は 3 次元的な広がりを持っており、それぞれの結合も 3 次元的な方向を持っていますから、分子全体の双極子モーメントは各結合の双極子モーメントのベクトル和となります。当然、分子が自由に動き回ることのできる気体や液体の状態では、このような多原子分子が正負の電位差のある電場の中に存在するときには、その分子の結合の双極子モーメントをベクトル和した分子双極子モーメントにより分子が整列してゆきます。表 2-8 には種々の分子の双極子モーメントを、また、結合モーメントと呼ばれる種々の結合の双極子モーメントを表 2-9 に掲げておきます。

メタン分子は 1 個の炭素原子に 4 個の水素原子が結合していますから、表 2-9 からも明らかなように電子の偏りを持ってそれぞれ結合していると思われませんが、その分子は双

表 2-8 種々の分子の双極子モーメント ( $\times 10^{18}$  esu·cm)

物質名	化学式	双極子モーメント	物質名	化学式	双極子モーメント
ヘリウム	He	0	アンモニア	NH <sub>3</sub>	1.49
ネオン	Ne	0	メタン	CH <sub>4</sub>	0
アルゴン	Ar	0	四塩化炭素	CCl <sub>4</sub>	0
酸素	O <sub>2</sub>	0	フッ化メチル	CH <sub>3</sub> F	1.81
窒素	N <sub>2</sub>	0	塩化メチル	CH <sub>3</sub> Cl	1.87
水素	H <sub>2</sub>	0	臭化メチル	CH <sub>3</sub> Br	1.80
フッ化水素	HF	1.98	ヨウ化メチル	CH <sub>3</sub> I	1.64
塩化水素	HCl	1.03	アセトン	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2.70
臭化水素	HBr	0.78	エタノール	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1.69
ヨウ化水素	HI	0.38	フェノール	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1.70
水	H <sub>2</sub> O	1.85	一酸化炭素	CO	0.10
硫化水素	H <sub>2</sub> S	0.95	二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	0

極子モーメントを示しません。このことは値を持つ結合双極子モーメントがベクトル和することにより打ち消されて分子双極子モーメントが 0 になっていることを意味しています。1 個の中心と 4 点を結び、全体にベクトル和が 0 になるためには、正 3 角形で縁取られた正 4 面体の重心に中心を置き、各頂点と結んだ構造でなければなりませんから、実際のメタン分子の構造は図 2-5 に示すような正 4 面体構造を採ると考えられています。

表 2-9 結合の双極子モーメント (esu·cm、結合モーメント)

結合	$\mu$	結合	$\mu$	結合	$\mu$	結合	$\mu$
H-P	0.36	D-O	1.52	N-O	0.3	C=C	0.0
H-I	0.38	H-F	1.94	N-F	0.17	C=N	0.9
H-C(sp <sup>3</sup> )	0.30	C-C	0.0	P-I	0.0	C=O	2.3
H-S	0.68	C-N	0.22	P-Br	0.36	C=S	2.6
H-Br	0.78	C-O	0.74	PCl	0.81	N=O	2.0
H-Cl	1.08	C-S	0.9	As-Cl	1.64	C≡C	0.0
D-Cl	1.09	C-I	1.19	Sb-Cl	2.6	N≡C-	3.5
H-N	1.31	C-Br	1.38	S-Cl	0.7	C=N-	3.0
D-N	1.30	C-F	1.41	Cl-O	0.7	Li-C	1.4
H-O	1.51	C-Cl	1.46	Cl-F	0.88	Sn-Cl	>3.0



同じように四塩化炭素分子は1個の炭素原子に4個の塩素原子が結合していますから、炭素-塩素結合が結合双極子モーメントを示しながら、正四面体構造をしているために分子双極子モーメントが0になっています。また、二酸化炭素は炭素原子に2個の酸素原子が結合しているにもかかわらず、分子双極子モーメントが0を示すことから、二酸化炭素の分子は中心原子に異種の2個の原子が直線状に結合して対称性を保っている構造であることが分かります。

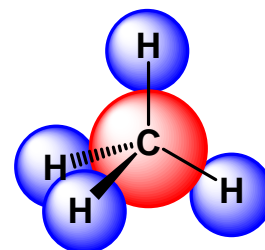


図2-5 メタンの立体構造

表 2-9 から分かるように酸素-水素結合は結合の双極子モーメント  $1.51 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$  であり、結合距離  $0.0958 \text{nm}$  ( $9.58 \times 10^{-11} \text{m}$ ) ですから、水の酸素-水素結合は 67.2% の共有結合の性質と 32.8% のイオン結合の性質を持つものと算定されます。電気陰性度の値を考え合わせますと、ここに算定された結果は水の水素原子がわずかに正の電荷を帯電し、酸素原子が負の電荷を帯電していることを意味しています。水はこのように電荷の偏りを持った結合で中心となる酸素原子に2個の水素原子が結合していますが、分子双極子モーメントが  $1.85 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$  とかなり大きな値を示すことから、図 2-6 に示すように酸素-水素結合の結合双極子モーメント  $1.51 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$  をもとにしたベクトル合成により水の結合角は  $104.45^\circ$  と算出できます。二酸化炭素のように3個の原子が直線状に結合して対称性を持った構造ではなく、水の分子はブーメランのようにくの字型に水素2原子が酸素1原子と結合している非常に簡単な構造を持っていることが、双極子モーメントから結論付けられます。

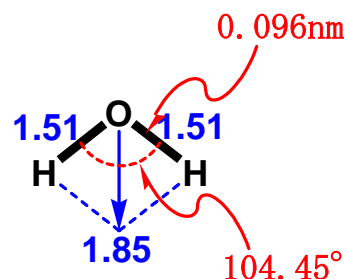
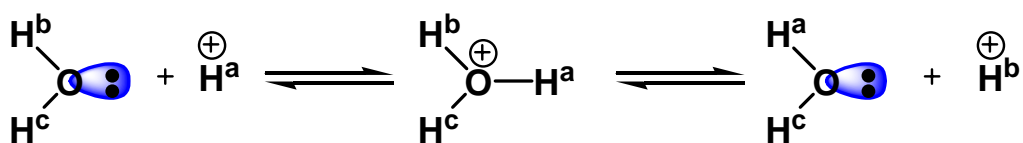


図2-6 水的双極子モーメントと結合角

わずかながら原子上に電荷を持った結合で原子が結ばれて出来ている分子は分子全体として電荷の偏りを生じますから、水も分子全体として電荷の偏りを持っています。一般に正電荷を持ったものと負電荷を持ったものは引き付けあいますから、水分子の正電荷を持った水素原子の部分が隣の水分子の負電荷を持った酸素原子の部分に引き付けられますし、負電荷を持った酸素原子の部分がまた別の水分子の正電荷を持った水素原子の部分に引き付けられます。このような静電的な引力の他に、水素原子の瞬間的な配位結合による引力も働きます。水の解離定数 ( $pK_a$ ) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸イオン ( $\text{OH}^-$ ) に若干解離しています。また、水の酸素原子は最外殻に2個の電子で充足した軌道を持っていますし、水素陽イオンの最外殻軌道は電子で充足されていませんから、水の酸素原子は水素陽イオンと配位結合する性質を持っています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と瞬間的に配位結合して水分



式2-6

子上の水素の交換を起こします。式 2-6 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような瞬間的な配位結合による引力と分子の間に働く静電的な引力を総合して水素結合といい、水の場合にはこの水素結合の強さが約 6kcal/mol と見積もられています。そのため、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに引き付け合い、3 次元の網目状に絡み合った一塊として挙動すると考えられます。模式的に考えれば、液状の水は図 2-7 に示すように水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われま

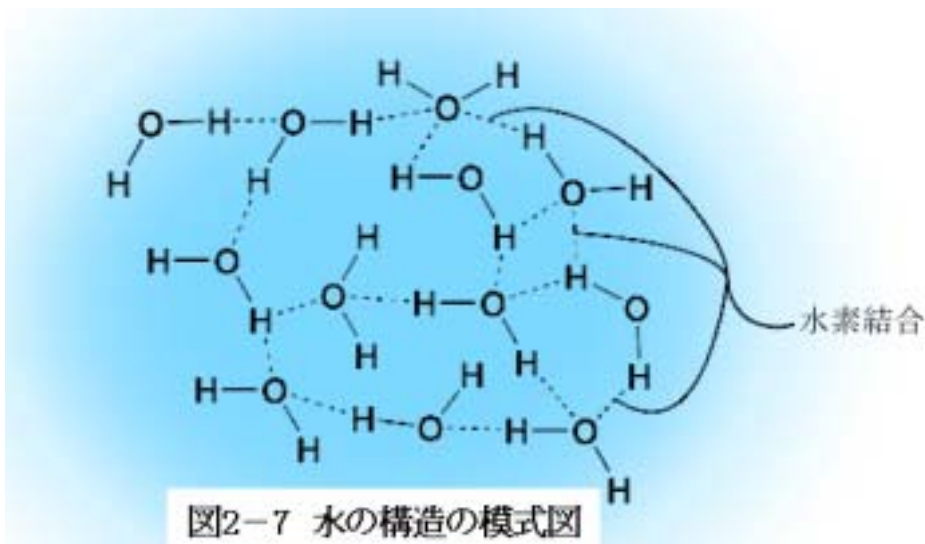


表 2-10 水素結合の強さ

水素結合が瞬間的な配位結合による引力と分子の間に働く静電的な引力を総合したものですから、強さには大小がありますが、水以外にも種々の原子の間に水素結合が認められます。表 2-10 には炭素、窒素、酸素、フッ素の水素結合エネルギーの大きさをまとめておきます。通常の共有結合やイオン結合に比較して、種々の原子間の水素結合の強さはいずれも小さなものですが、水の特異な性質がこの水素結合に起因しているばかりでなく、蛋白質の 3 次元的構造を固定したり、生物の遺伝情報の伝達に重要な役割を演じています。

種類	強さ (kcal/mol)
O-H...N	7
O-H...O	6
C-H...O	2.6
N-H...O	2.3
N-H...N	4
N-H...F	5
F-H...F	7