

第4章 分子と共有結合

水 (H₂O)、窒素 (N₂)、メタン (CH₄) のように2つ以上の元素が作る粒子を分子といい、これらを構成する原子が電子を共有する**共有結合**によって安定な状態をとっている。これらの分子は電気を通す性質はない。分子の構造を示す3種の分子モデルを図4-1に示す。分子間の結合を線で示す単純な**構造式**では複雑な分子であっても原子間の結合の状況がよくわかる。一方、図4-1で示される**棒状モデル**と**空間充てんモデル**は分子の構造を実際に近い形で見ることができるので、立体的に分子間が接近している状態が明らかである。分子の空間充てんモデルはパソコンのフリーソフトで入手でき、モニター上で分子を回転すると全体の構造を見ることができる。図4-1に示す様に、水 (H₂O) は直線状ではなく実際は折れ曲がった構造であり、メタン (CH₄) は正四面体の構造である。第4章では原子の電子軌道から共有結合、それぞれの分子のなりたちとその構造について解説する。

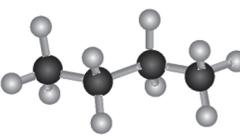
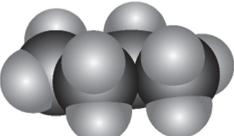
構造式	棒状モデル	空間充てんモデル
水 H—O—H		
メタン H H—C—H H		
ブタン H H H H H—C—C—C—C—H H H H H		

図4-1 分子モデル

STEP-1

1 共有結合

第2章の図2-5で示したナトリウム (Na) 原子中の電子配置を軌道で表現すると



となる。1s軌道、2s軌道、2p軌道では2個の電子が対をなしており、これを**電子対**といい、3s軌道のように対をつくらずに単独で存在する電子を**不対電子**という。二つ以上の原子が存在すると、不対電子同士が対をつくって安定化しようとする。同様に、水素原子 (H) と窒素原子 (N) の電子配置を軌道で表すと次のようになる。



このとき、水素は1個の不対電子を、窒素は3個の不対電子を持っている。2個の水素原子が接近すると、両方の水素原子の電子軌道が重なり合って、それぞれの水素原子の不対電子を共有することで安定化して水素分子となる。このとき両方の電子を共有してできる結合を**共有結合**という。窒素原子は3個の不対電子を持っているので、3個の水素原子の不対電子とそれぞれ電子対を形成すると、アンモニア分子 (NH₃) となる。

2 電子式

元素記号のまわりに価電子を記号・で示した化学式を**電子式**という。図4-2は第3周期までの元素の一般的な電子式を示す。第2章で学んだようにヘリウムはK殻の1s軌道に2個の電子が入って非結合電子対を作る。図4-3に示すように窒素の価電子数は3なので2通りの記述ができるが、右側の電子式が正しい。炭素の価電子数は4なので、エネルギーが最も低い状態 (**基底状態**) は2s軌道に2個、2p軌道に2個の電子が入ることになる。この場合炭素原子は2価であるように見えるが、実際には2価として他の原子と結合している化合物は非常に不安定で大多数の炭素はメタン (CH₄) のように4価を示す。これは2s軌道の1個の電子が2p軌道に移動 (昇位) した**励起状態**になる。このとき一つの2s軌道と三つの2p軌道が結合し、エネルギーが等しい四つの軌道となる。これを**混成軌道**と呼び、特にこの場合は sp³ 混成軌道を形成する。

	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H•							He••
2	Li•	Be• •	•B• •	•C• •	•N• •	•O• •	•F• •	•Ne• •
3	Na•	Mg• •	•Al• •	•Si• •	•P• •	•S• •	•Cl• •	•Ar• •

図4-2 電子式

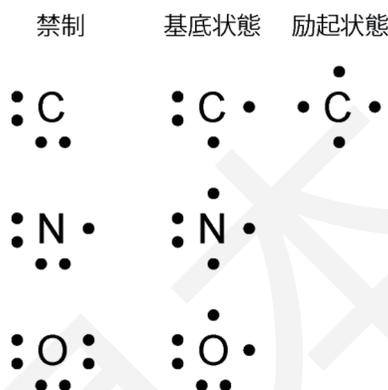


図4-3 正しい電子式

したがって電子式は図4-3の右側ようになる。電子が励起するために必要なエネルギーは、新しい二つの結合を作るときのエネルギーで十分につぐなわれる。

3 分子構造

図4-4に主な分子の電子式を示す。ここで炭素は2s軌道と3種類の2p軌道が混じりあって、エネルギーが等しい4種類の sp^3 混成軌道をとるために、電子図で表すと4個の不对電子が存在する。水素分子やアンモニア分子では1対の電子対による結合なので**単結合**という。酸素分子や二酸化炭素分子では2対の電子対による結合（**二重結合**）、窒素原子では3対の電子対による結合（**三重結合**）ができる。

電子式では分子構造は2次元で表示されており、例えば水分子は直線状の分子に見える。実際には図4-4に示すように少し折れ曲がった構造をしている。分子の構造を決めるのは電子の配置であり、分子を形成したとき結合に関与しない電子対（**非結合電子対**）と結合に関する電子対（**結合電子対**）のグループに分けられる。これらの電子対はお互いに反発しあうので、結合が切

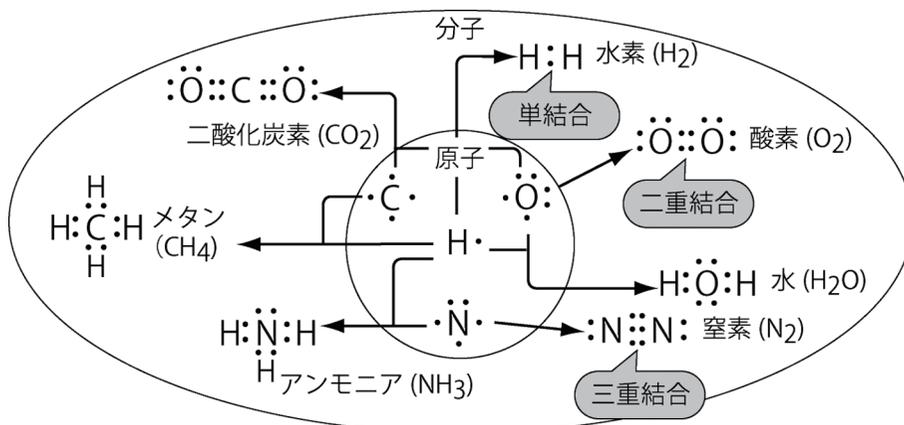


図 4-4 電子式と分子のでき方

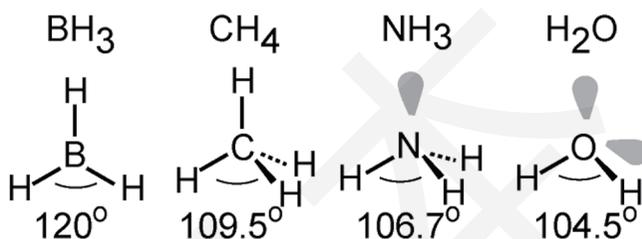


図 4-5 分子の構造

れない範囲で互いになるべく遠くに離れるように配置すると安定な分子構造となる。その結果、図 4-5 に示すようにメタン分子はすべて結合電子対なので C-H 結合は互いに 109.5° の角度をとるので正四面体構造をとる。一方、非結合電子対を持つアンモニア分子では N-H 結合の角度は 106.7° となり、水分子では O-H 結合の角度は 104.5° となる。

4 配位結合

アンモニア分子 (NH_3) や水分子 (H_2O) はその非結合電子対を水素イオンと共有することで結合が生じて図 4-6 に示すようにアンモニウムイオン (NH_4^+) やオキソニウムイオン (H_3O^+) ができる。このように結合電子対が一方の原子から提供されてできる結合を特に配位結合という。新たにできた結合は、アンモニア分子や水分子の共有結合と区別はできない。

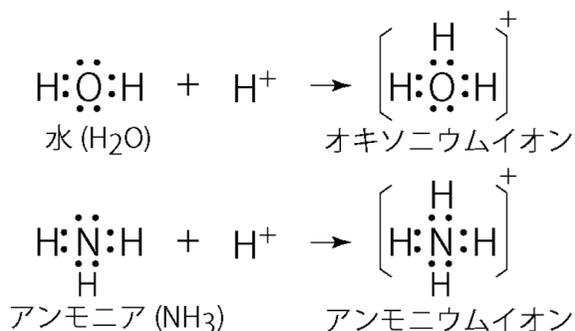


図4-6 配位結合

STEP-2

1 分子と分子の間に働く力

陽イオンと陰イオンからできる塩（塩化ナトリウム（NaCl）や硫酸カリウム（K₂SO₄））、塩基（水酸化ナトリウム（NaOH）や水酸化カルシウム（Ca(OH)₂））あるいは金属の酸化物（酸化ナトリウム（Na₂O）や酸化カルシウム（CaO））は**イオン結合**からできている。これらのイオン結合からなる物質は常温常圧で固体であり、粒子間に働くイオン結合は強いので融点が高い。（例えば塩化ナトリウムの融点は800℃である。）

分子が集まってできた物質は常温、常圧で気体（水素（H₂）、窒素（N₂）、二酸化炭素（CO₂）、メタン（CH₄））、液体（水（H₂O）、エタノール（C₂H₅OH））あるいは固体（グルコース（C₆H₁₂O₆）、ナフタレン（C₁₀H₈））とさまざまであるが、一般にイオンからなる物質に比べて融点が高い。これは分子からなる物質の液体や固体では、分子を結集させるために分子間に弱い**分子間力（ファンデルワールス力）**が働いているためである。

2 分子の極性

水素分子H-Hや塩素分子Cl-Clのように、同じ原子が結合している場合、共有電子対は両方の原子核から同じように引かれており、分子内に電荷の偏りがない。このような分子を**無極性分子**という。

これに対して塩化水素分子H-Clの中の共有電子対はCl原子のほうにいくらか引き寄せられており、H原子はいくらか正の電荷を帯び、Cl原子はいくらか負の電荷を帯びている。このような分子を**極性分子**という。

極性分子における分子間力は分子内の電荷のかたよりが原因で生じる極めて弱い静電的な力

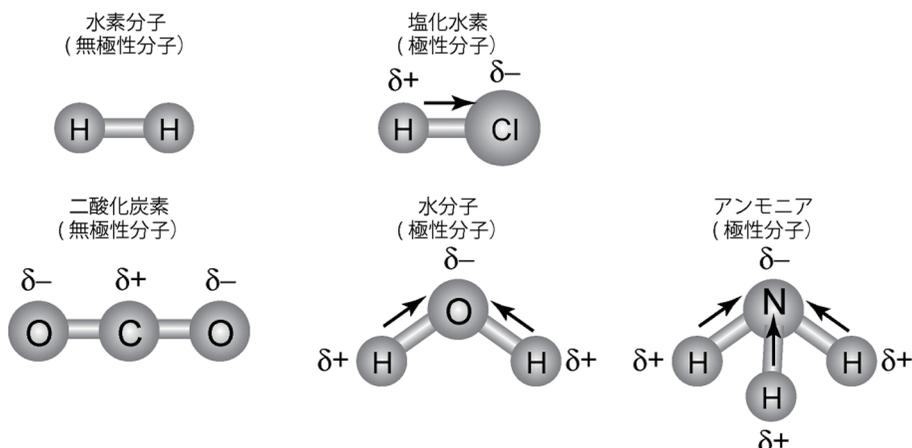


図 4-7 分子の極性

ある。そのため、極性分子の分子間力のほうが無極性分子より大きい。似たような構造の分子で比較すると、分子量が大きいほど電荷の偏りが大きくなり、分子間力も大きくなる。また、分子間力による結合はイオン結合、共有結合、金属結合に比べるとはるかに弱い結合である。したがって分子からなる物質はイオンからなる物質や金属に比べて融点や沸点が低い。

2原子分子の極性の偏りを判断するのに、元素の**電気陰性度**という指標があり、2原子間の電気陰性度の差が小さいと極性の小さい共有結合になり、電気陰性度の差が大きいとイオン結合に近い共有結合となる。電気陰性度については無機化学で学ぶ。

水分子 (H_2O)、二酸化炭素 (CO_2) やアンモニア分子 (NH_3) のように3個以上からなる分子では、分子の極性は分子の形の影響を受ける。図 4-7 に示すように CO_2 は無極性分子であり、 H_2O と NH_3 は極性分子になる。

3 水の性質と水素結合

水は他の物質にはない特徴を持っている。日常生活では氷が水に浮かぶことを不思議に思う人はいない。一般に液体状態で分子が動くことができるということは、そこに空間があることを意味する。これを固体にすれば余分な空間はなくなるので、固体の密度は液体の密度より大きくなり、液体と固体が共存する凝固点では固体は沈むのが普通である。しかし、氷の結晶中では図 4-8 に示すように水分子1個当たり4個の水分子と水素結合し、隙間の多い正四面体構造をとるために水から氷になると逆に密度は小さくなるので、氷は水に浮くことが可能となる。その他にも水は異常に高い融点、沸点を持つなどの特徴がある。水分子は極性分子であり、図 4-8 に示すように水分子間には弱い静電気力によって引きつけあう**水素結合**が存在する。水に溶解させた塩

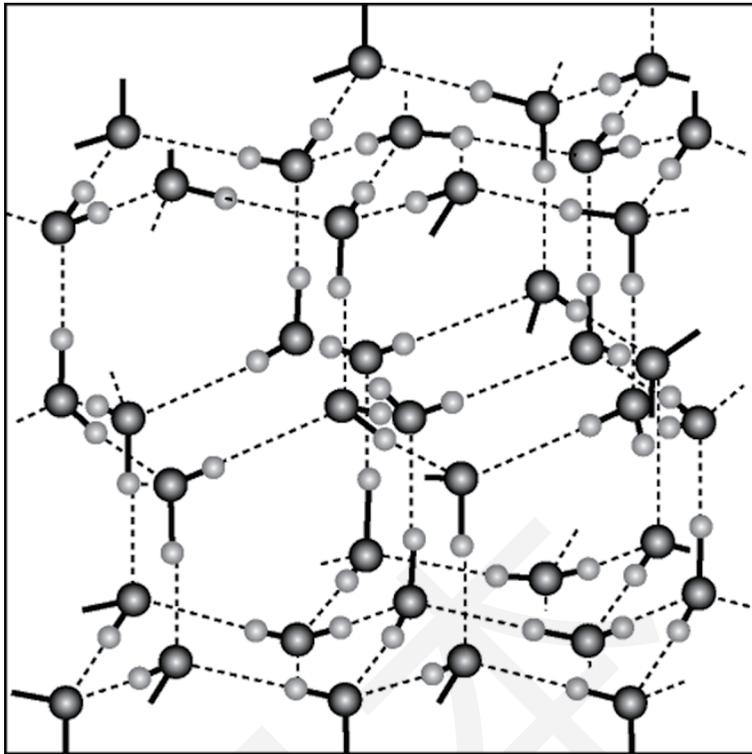


図 4-8 氷の構造

表 4-1 化学結合の種類

	結合の種類		例
原子間結合	イオン結合		NaCl, MgCl ₂
	金属結合		鉄, 金, 銀
	共有結合	単結合	水素, メタン
		二重結合	酸素, エチレン
		三重結合	窒素, アセチレン
配位結合		アンモニウムイオン	
分子間結合	水素結合		水, 安息香酸
	ファンデルワールス結合		ヘリウム, ベンゼン

化ナトリウム (NaCl) は Na⁺ と Cl⁻ に分かれ, Na⁺ は負電荷を持っている水分子の酸素原子との静電相互作用により, Cl⁻ は正電荷をもっている水分子の水素との水素結合により, それぞれ安定化されている。水がイオンをより囲んで安定化させる現象を水和という。一般に水素結合の強さは化学結合 (共有結合, イオン結合, 金属結合) の強さに比べればはるかに弱い, 無極

■ 章 末 問 題 ■

問題1 四塩化炭素 (CCl_4) の電子式を書け。

問題2 エタン (C_2H_6) の電子式を書け。

問題3 エチレン (C_2H_4) の電子式を書け。

問題4 硫酸イオン (SO_4^{2-}) の電子式を書け。

問題5 酸素原子 (O) の電子配置を軌道 (s 軌道と三つの p 軌道) で表現せよ。

問題6 酸化物イオン (O^{2-}) の電子配置を軌道 (s 軌道と三つの p 軌道) で表現せよ。

問題7 図2-4の電子軌道のエネルギー準位を参考にして、カルシウム原子 (Ca) の電子配置を軌道で表現せよ。