

## 分子間力

### 1. ファンデルワールス力

#### ファンデルワールス力

分子間に作用する引力をファンデルワールス力と呼ぶ。

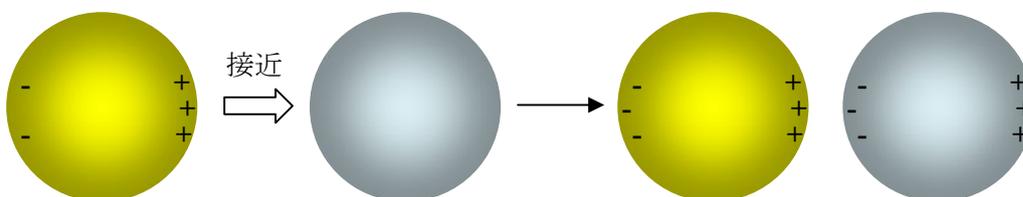
ファンデルワールス力の原因となる効果には、3つある。

#### (i) 配向効果

極性分子間では、相互の位置の取り方で、静電的な引力が働いたり反発力が働いたりするが、平均をとると引力が働いている。

#### (ii) 誘起効果

極性分子が他の分子に近づくと、その分子の分極が誘起され、極性分子との間に静電的な引力が生じる。



#### (iii) 分散効果

無極性分子は、電子が一様に分布し、平均をとると電荷の片寄り（極性）がない。

しかし、電子は原子核のまわりを常に猛スピードで乱雑に運動しているから、

無極性分子と云えども瞬間的な電荷の片寄り（瞬間的分極）は常に生じている。

無極性分子同士が接近すると、一方の分子表面の一部が瞬間的に+++となれば、

それに面する他方の分子表面が瞬間的に---になるといった具合に、

相互に瞬間的な分極を誘起しあうことで分子間に静電的引力が一時的に発生する。

この一時的な静電的引力に基づく分子間力を「分散力」という。

ファンデルワールス力の原因となる3つの効果のうちで分散効果が最も重要である。

## 2. ファンデルワールス力と分子量・分子の構造

分散効果が大きい分子はファンデルワールス力が大きい。

分散効果が大きいためには、

分子表面の電子がより自由に動けること

電子が受ける原子核からの引力が小さいほどよい。すなわち分子が大きいほどよい。

分子表面の多くの場所に電荷の片寄りが発生すること

電子の数が多いいほどよい。

分子と分子の接触表面積が大きいこと

平面構造や直鎖構造の割合が大きいほどよい。

よって、

**分子量が大きく、構造が平面型または直鎖型の分子間のファンデルワールス力は大きい。**

### 補足

#### 配向効果：極性分子と極性分子の間の引力

多原子分子では原子と原子が共有結合で結合しているが、

異種原子間の共有電子対は、電気陰性度の大きい方の原子に引きつけられるので、

原子間に電荷に片寄りが生じる。

原子間に電荷の片寄りがあっても、二酸化炭素やメタンのように、

分子内の原子間の電荷の片寄りのベクトル和が 0 となれば無極性分子に分類される。

そうでない場合は永久的に電荷が片寄ることになり、このような分子を極性分子という。

極性分子間では、位置関係により、永久的な電荷の片寄り（永久的極性）に基づく引力と反発力が働くが、平均をとると引力が働いている。

#### 双極子モーメント

電荷の片寄りの大きさの指標は、

$\delta_+$ （あるいは  $\delta_-$  の大きさ（ $\because \delta_+ = |\delta_-|$ ））と  $\delta_+$  と  $\delta_-$  の間の距離  $l$  の積  $\delta \times l$  で決まり、これを双極子モーメント  $\mu$  という。

双極子モーメント  $\mu = \delta \cdot l$

誘起分極による双極子モーメントを誘起双極子モーメント、

極性分子が自然の状態（外部からの静電的な影響を受けない状態）でもつ双極子モーメントを永久双極子モーメントという。

#### 永久双極子モーメントと結合のイオン性

結合のイオン性 (%) =  $\frac{\text{永久双極子モーメントの測定値}}{\text{純粋なイオン結合と仮定したときの双極子モーメント}} \times 100$

たとえば、H-Cl (H と Cl の原子間距離 0.128nm) の結合のイオン性は、

永久双極子モーメントの測定値 =  $3.44 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  ……①

H と Cl の結合が純粋なイオン結合であると仮定すると、

$\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$ 、すなわち 1 価の陽イオンと 1 価の陰イオンとの結合になる。

$H^+$  の電荷  $\delta = 1$  価のイオンの電荷 = 電気素量  $\times 1 = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$  より,  
 このときの双極子モーメント =  $1.60 \times 10^{-19} \text{ C} \times 0.128 \times 10^{-9} \text{ m}$   
 $= 20.48 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \quad \dots \textcircled{2}$

①, ②より,

$$H-Cl \text{ の結合のイオン性} = \frac{3.44 \times 10^{-30}}{20.48 \times 10^{-30}} \times 100\% \approx 17\%$$

### 例

ハロゲン化水素の結合のイオン性

|         |     |      |      |     |
|---------|-----|------|------|-----|
| ハロゲン化水素 | H-F | H-Cl | H-Br | H-I |
| イオン性(%) | 45  | 17   | 12   | 5   |

### 誘起効果：極性分子と無極性分子の間の引力

極性分子の電荷の片寄り、無極性分子の電荷の片寄りを誘起する。

その結果、無極性分子は分極する。

このとき、極性分子と無極性分子の間に静電的引力が生じる。

無極性分子の分極による双極子モーメントを誘起双極子モーメントという。

無極性分子の誘起分極による反応例にアルケンへの  $I_2$  の付加反応がある。

アルケンの  $-HC=CH-$  結合の C は電子の雲におおわれた状態にあり、

そこに無極性分子の  $I_2$  が近づくと、

C に近い側の I は正に、遠い側の I は負の電気を帯びる。

さらに接近すると、その分極の程度がより大きくなり、

ついには、 $I_2$  が  $I^+$  と  $I^-$  に電離する。

電離した  $I^+$  がまず C に付加し、 $-HC^+-CHI-$  が生じる。

続いて  $I^-$  が  $C^+$  付加し、 $-CHI-CHI-$  が生成する。

これが、アルケンへの  $I_2$  の付加反応のしくみである。

このように、炭素間二重結合への付加反応は、

「陽イオンの付加 → 陰イオンの付加」という機構で起こるが、

他に、

「不対電子をもつ原子 (ラジカル) の付加 → ラジカルの付加」

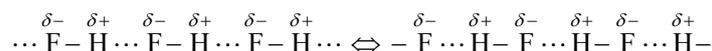
という機構でも起こる。

### 3. 水素結合

#### 水素結合

共有結合している H が電氣的に十分陽性であるとき、その H と非共有電子対をもち且つ負の電荷密度が大きい原子、つまり電気陰性度が大きく且つ原子半径が小さい原子である F, O, N の非共有電子対との間にできる結合である。

水素結合では、H が原子間を往復するようにして、両原子を間接的につなぐ接着剤のようなはたらきをする。



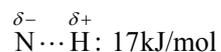
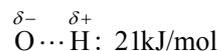
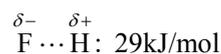
#### HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> の水素結合の強さの比較

H との電気陰性度の差が大きいほど強い水素結合ができる。

電気陰性度の大きさは、F > O > N だから、H との電気陰性度の差も F > O > N である。

したがって、水素結合 1 本当当たりの強さは、HF > H<sub>2</sub>O > NH<sub>3</sub> である。

事実、水素結合のエネルギーは、



である。

ところが水素結合は、-H と F, O, N の非共有電子対が 1 対 1 のペアになっているから、ペアの数の限定要因は分子当たりの H の数と非共有電子対の数のうち少ない方の数である。よって、次の表のようになる。

|                  | -H の数 | 非共有電子対の数 | 最大水素結合数 | 最大結合エネルギー |
|------------------|-------|----------|---------|-----------|
| HF               | $n$   | $3n$     | $n$     | $29n$     |
| H <sub>2</sub> O | $2n$  | $2n$     | $2n$    | $42n$     |
| NH <sub>3</sub>  | $3n$  | $n$      | $n$     | $17n$     |

ゆえに、全体で見た場合の水素結合の強さは、

H<sub>2</sub>O > HF > NH<sub>3</sub> となり、

沸点の高さもこの順と一致する。