

分子間力と分子間相互作用 その5 ファンデルワールス力

それでは、ファンデルワールス力の1つ目として“配向力 orientation force”から説明します。配向力には**双極子モーメント**を持つ極性分子やイオンの電荷が関係しています。イオンと H_2O との間で起こるような相互作用を考えてみましょう。正や負の電荷を持つイオンが静止していて、それに自由回転しながら極性分子の H_2O が近づいていくとします。図1を見てください。電荷—双極子相互作用のイメージを示しました。 H_2O を赤色の矢印の双極子モーメントで描き、それが正・負電荷に近づいていく様子を表しています。(遠) → (中) → (近) の順番で電荷に H_2O が近づいています。“その3”でもふれましたが、電荷を持つイオンに近づくと H_2O は回転して何となくお互いの都合のいいように近づいていきます。また図2に示したように、 H_2O に H_2O が近づいていくのも同様に、(遠) → (中) → (近) の順番で2つの H_2O は回転して、お互いが都合の良いように近づいていきます。図2は**双**

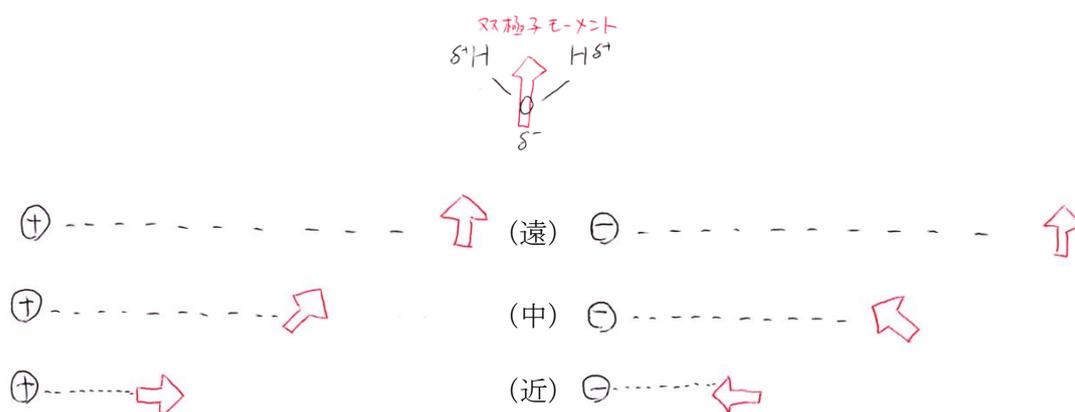


図1 電荷—双極子相互作用のイメージ (遠) → (中) → (近) の順番で、赤色の矢印(双極子モーメント)で表現した H_2O が正・負電荷に近づいていく様子。

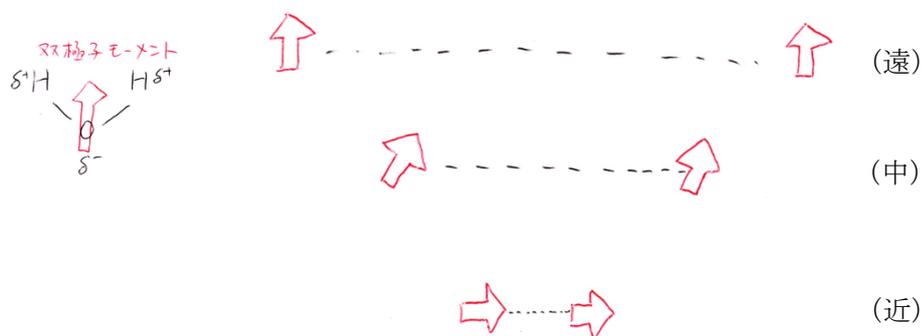


図2 双極子—双極子相互作用のイメージ 赤色の矢印(双極子モーメント)で表現した H_2O どうしが(遠) → (中) → (近) の順番で互いに近づいていく様子。

極子—双極子相互作用のイメージを表しています。ここで“配向 orientation”とは、電荷に分子が近づきやすいように、双極子モーメントの向きがそろうことを意味します。配向力というのは相互作用の次元でいえば配向相互作用と言います。双極子の配向が関係しているので、図1の電荷—双極子相互作用や図2の双極子—双極子相互作用が配向相互作用になります。ちなみに、専門書では配向相互作用は“キーンソン相互作用 Keesom interaction”と書かれていることが多いですね。

ファンデルワールス力の2つ目、“誘起力 induction force”にいきます。相互作用の次元で言うと、誘起相互作用と言います。それは“その2”で取り扱った、誘起双極子モーメントが関係しています。極性分子や無極性分子、そしてイオンのような電荷も関与した相互作用です。例えば、“イオンと極性分子”や“イオンと無極性分子 or 貴ガス原子”との相互作用ならば図3に示した電荷—誘起双極子相互作用になります。図3を見てください。

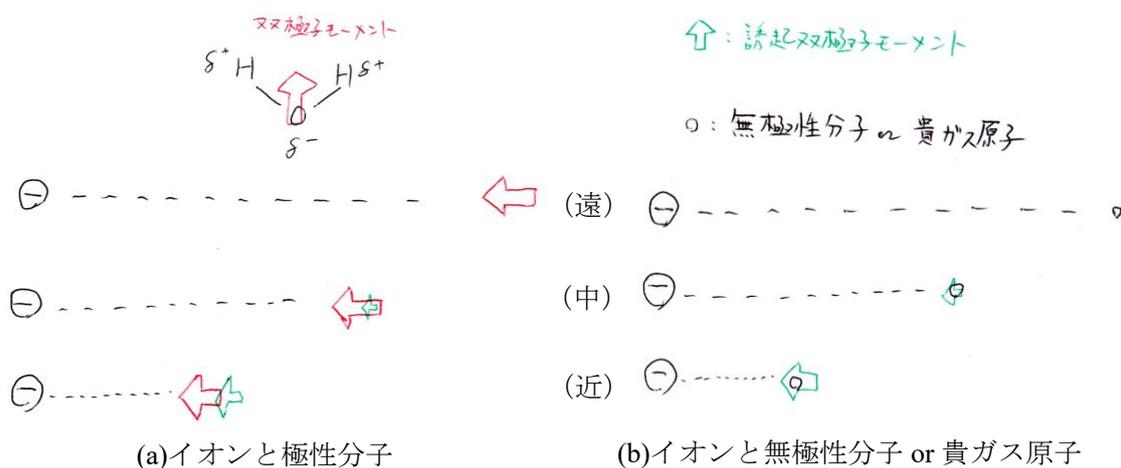


図3 電荷—誘起双極子相互作用のイメージ (遠) → (中) → (近) の順番で負電荷に(a)赤色の矢印(双極子モーメント)で表現した極性分子の H_2O および(b)黒色の丸で表現した無極性分子 or 貴ガス原子が近づいていく様子。緑の矢印は誘起双極子モーメント。

(遠) → (中) → (近) の順番で、図3(a)のようにイオンに極性分子である赤矢印の H_2O が近づいていき、図3(b)のようにイオンに黒丸で表した無極性分子 or 貴ガス原子が近づいていくとします。イオンに H_2O や無極性分子 or 貴ガス原子が近づくとともに、緑色の矢印で示した誘起双極子モーメントが大きくなります。また、図4に示した(a)“極性分子どうし”または(b)“極性分子と無極性分子 or 貴ガス原子”との相互作用ならば双極子—誘起双極子相互作用になります。こちらでも(遠) → (中) → (近) の順番で赤色の矢印で表現した H_2O に、赤色の矢印の H_2O や黒丸の無極性分子 or 貴ガス原子が近づいていきます。分子間距離が小さくなるとともに、緑色の矢印で示した誘起双極子モーメントは大きくなり

ます。ちなみに、専門書では誘起相互作用は“デバイ相互作用 Debye interaction”とも書かれています。

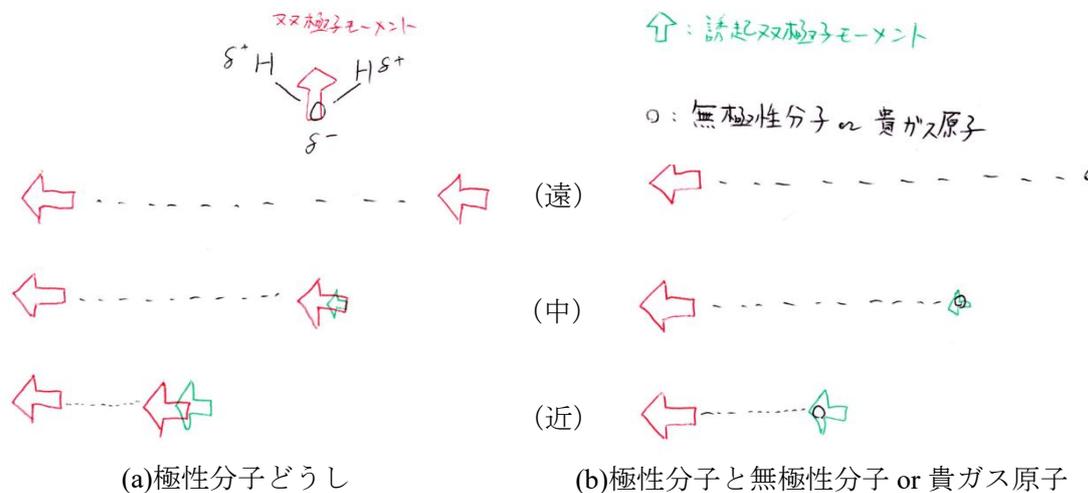


図4 双極子—誘起双極子相互作用のイメージ (遠) → (中) → (近) の順番で赤色の矢印(双極子モーメント)で表現したH₂Oに(a)H₂Oおよび(b)黒丸の無極性分子or 貴ガス原子が近づいていく様子。緑の矢印は誘起双極子モーメント。

ファンデルワールス力の3つ目の“分散力 dispersion force”は普遍的な力で、重力や万有引力のように物質を構成する原子・分子に生じる力です。双極子モーメントを持つ極性分子や電荷を持つイオンにも生じる力です。相互作用の次元で言えば、分散相互作用となります。ちなみに、専門書では“ロンドン相互作用 London interaction”とも書かれています。電気的にも中性な貴ガス原子どうしの相互作用は分散相互作用に分類されます。分散力はその起源が量子力学的なものでとても複雑な理論を語らなければならなくなるので、今回はあえて避けます(笑)。直観的に考えてみましょう。あと、図で説明できればと思いましたが、どうしても図ができないのであきらめました。むしろ、無い方が想像できると思います。例えば、貴ガス原子は極性を持ちません(というか原子は全て極性を持ちませんね)。原子核の+と電子雲の-でできる双極子モーメントは瞬間的には発生しますが、時間平均すると双極子モーメントはゼロになります。しかしながら、この**瞬間的にできる双極子モーメント**がポイントです。この瞬間的な双極子の作る電場が近くの別の貴ガス原子を分極させ、双極子モーメントを誘起します。この2つの貴ガス原子間の**瞬間的な双極子—誘起双極子相互作用**により、2つの貴ガス原子間に瞬間的な引力が生じます。この力は瞬間、瞬間で発生するものです。つまり、分散力はずっと存在している力です。どうでしょう、何となくわかりますか。ということは、分散力は静電的な引力です。配向力や誘起力、クーロン力と同じです。そもそも、物質を構成する原子は原子核と電子からできているので、分子間力は全て静電的な力からできていると言えれば当然ですね(笑)。

「直観」で理解する化学の講義

さらに、もうちょっとだけ分子間力を考えます。高校化学の教科書や資料には、“分子量が大きいほど分子間力が大きく、沸点が高い”と書かれています。これってどういうことでしょうか。事実としてはそのような結果になるので正しいです。でも、そのような記述を見ると分子間力は重力や万有引力のような惑星に生じる力とゴチャゴチャになりませんか。そのあたりをスッキリさせて終わらしましょう。

分子間力のうち最も単純な分散力を例として考えたいと思います。上で説明したように、分散力は重力や万有引力のように物質を構成する原子や分子に生じる力ですが、重力や万有引力と同じではありません。ここで、水素“H”原子とヘリウム“He”原子を例にして考えたいと思います。原子量が大きいというのはどういうことでしょうか。確かに、H原子は原子量が1でHe原子は原子量が4です。そしてHe原子はH原子よりも分散力が大きいです。ありゃ?! 重力や万有引力と同じ?! イヤイヤ、そうではないです。クーロン力は重力より 10^{40} 倍くらい強い力です。ということは原子や分子のような小さなものにとって重力は無視して良いということです。そして、分散力も結局はクーロン力と同じような静電的な力でしたね。H原子は陽子1個と電子1個で、He原子は陽子2個と電子2個からできています。図5を見てください。H原子とHe原子とでは瞬間的にできる双極子モーメントはどちらの方が大きいでしょうか。そうです。He原子は電子が2個ということで、瞬間

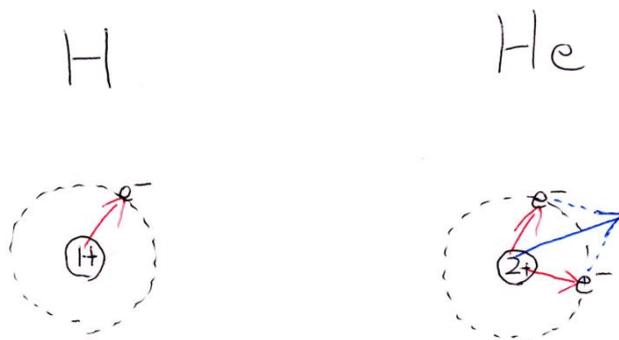


図5 H原子とHe原子の瞬間的な双極子モーメント

的にできる双極子モーメントの数は単純に考えてもH原子の2倍になります。たまたま瞬間的にできた同じような向きの方の双極子モーメントを合成したものが図5の青色の矢印で表したものです。H原子よりもHe原子の方が瞬間的にできる双極子モーメントが大きくなるので、He原子はH原子よりも分散力が大きくなります。そのように考えると、原子量や分子量に比例するという分子間力も結局は静電的な引力ということですね。ということは、原子や分子の間で働く引力は静電的な力だったということです。月よりも地球の重力が大きいというのは、月よりも地球の質量が大きいからという記述をよく見ます。しかしながらよく考えると、月よりも地球を構成する原子・分子の数が多いため、分子間力が大

「直観」で理解する化学の講義

きいことがその原因でしょうかね (笑)。ただ、ニュートン力学と量子力学を混同しちゃダメか (笑)。どうでしょうか。ファンデルワールス力は伝わりましたか。何かちょっとだけ気になるのは、分子間力を議論する際にはどうしても原子という言葉を使わないといけな
いことが多くあります。分子同士の相互作用ではなく、分子と貴ガス原子の相互作用の場合はその相互作用で生じる力は何と表現すればいいのでしょうかね。分子間力？、分子原子間力？そのあたりも本当は何とかしたいものです。でも、今回はボリュームが大きいのでここで終わりにします。分子間力と分子間相互作用の講義の最後は、これも難しそうですが、水素結合ということでお互いががんばりましょう。