

## 第7章 分子集合体 [解答]

### 問50 分子間力：van der Waals 相互作用 [解答]

#### 問題1

London 分散力：⑤

力の起源：分子の電荷ゆらぎによって生じる瞬間的な双極子モーメントが周囲に電場を形成し、この電場が近くの分子を分極して誘起双極子モーメントを作り出すことで、瞬間双極子-誘起双極子間の引力。

Keesom 相互作用：②

力の起源：電荷の偏った分子（極性分子）間にはたらく Coulomb 相互作用。

Debye 相互作用：④

力の起源：極性分子が作り出す電場によって無極性分子が分極して、結果として生じる永久双極子-誘起双極子間の相互作用。

問題2 メタンは無極性の球状分子として近似することができ、⑤の London 分散力によって結合している。2 個の分子間にはたらく相互作用エネルギー  $w(r)$  は

$$w(r) = \frac{3\alpha^2 h\nu}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

とかける。結晶中で最近接分子の数が 12 個であるので、1 個あたりの結合エネルギーは  $6w(r)$  となる。そのため、モルあたりの凝集エネルギー  $U$  は以下のようになる。

$$\begin{aligned} U &= 6N_A \frac{3\alpha^2 h\nu}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \\ &= \frac{6 \times 6.022 \times 10^{23} \times 3 \times (1.05 \times 10^{-30})^2 \times 12.6 \times 1.602 \times 10^{-19}}{4 \times (0.4 \times 10^{-9})^6} = 9.03 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

問題3 ⑤の London 分散力の式は、電荷ゆらぎの中心が分子の中心と一致することが前提であるが、 $\text{CCl}_4$  のような大きな分子では、電荷分極の中心は  $\text{C}-\text{Cl}$  の共有結合中にある。したがって、距離  $r$  は分子直径よりも実際に短くなっており、実測値は計算値よりも大きくなる。

#### 解説

問題1 van der Waals 力は広義には分子間力全般を指すこともあるが、通常は London 分散力と Keesom 相互作用、Debye 相互作用の3つを指す。いずれも  $r^{-6}$  の距離依存性をもつ。

- London 分散力は、電荷ゆらぎの起源から「電荷ゆらぎ力」「誘起双極子間力」などと呼ばれることもある。瞬間双極子-誘起双極子間にはたらく瞬間的な力は、時間平均がゼロにならないため定常的な相互作用となる。あらゆる分子種に存在する相互作用である。
- Keesom 相互作用には、熱ゆらぎによる分子配向の乱れが電荷の偏りを平均化して、相互作用が小さくなる効果も含まれている（これによって、相互作用エネルギー式の中に温度  $T$  が含まれている）。分子配向の乱れが相互作用の大きさの目安になることから「配向相互作用」と