

第7章 分子集合体

問50 分子間力：van der Waals 相互作用

出題趣旨：分子間力は、分子集合体の構造や物性を決める重要な因子である。この間では、双極子-双極子、双極子-無極性分子、無極性分子-無極性分子間にはたらく相互作用（とりわけ van der Waals 相互作用）について出題する。

真空中における双極子-双極子、双極子-無極性分子、無極性分子-無極性分子間にはたらく相互作用の種類とエネルギーを以下にまとめて示す。

相互作用の種類	相互作用のエネルギー
① 双極子-双極子 (固定)	$-u_1 u_2 \frac{2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi}{r^3}$
② 双極子-双極子 (自由回転)	$-(u_1 u_2) \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6}$
③ 双極子-無極性 (固定)	$-u \alpha \frac{(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$
④ 双極子-無極性 (自由回転)	$-u^2 \alpha \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$
⑤ 無極性-無極性	$-\frac{3}{4} \frac{I \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$

u は双極子モーメント、 α は分極率、 r は分子間距離、 T は絶対温度、 I はイオン化エネルギー、 θ 、 ϕ はそれぞれ分子の傾き角をそれぞれ表す。ただし、⑤では同一の無極性分子の場合を考えている。以上を踏まえて以下の間に答えよ。

問題1 重要な分子間力である van der Waals 力は「London 分散力」、「Keesom 相互作用」、「Debye 相互作用」の3成分からなる。それぞれが上記の①から⑤のどれに相当するかを選び、力の起源について簡単に説明せよ。

問題2 メタン（直径 0.400 nm）は結晶中で12個の最近接分子をもつ最密充填構造をとる。格子エネルギー（結晶を構成することで安定化するエネルギー量）が、主として最近接分子間にはたらく分子間力で主と決まるとした場合、メタンのモル凝集エネルギーを計算せよ。ただし、メタンの分極率は $\alpha/4\pi\epsilon_0 = 2.60 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ 、イオン化エネルギーは $I = 12.6 \text{ eV}$ とする。

問題3 問題2の凝集エネルギーの計算は、同じ球状分子であっても四塩化炭素(CCl₄)については実測値とよい一致を示さない。その理由を簡単に述べよ。