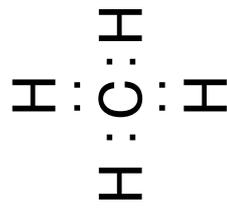


化学A



授業概要(前半)

原子中の電子の振る舞い
(軌道の形、エネルギー)について理解する



- ・ 電子の量子的な振る舞いを理解する
 ➡ とびとびのエネルギーしか取れない
- ・ Schrödinger 方程式を解いて
 電子の存在確率とエネルギーを求める
- ・ 水素原子のSchrödinger方程式を解いて
 量子数、軌道について理解する
- ・ 原子番号(原子核の電荷)によって軌道のエネルギー
 がどのように変化するかを理解する

➡ イオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度

授業概要(後半)

軌道の相互作用によって
化学結合が形成される様子を理解する

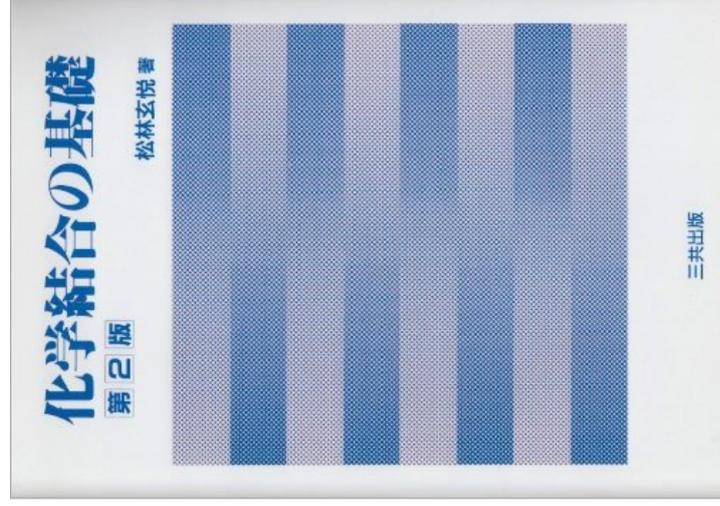
- ・ 原子軌道が相互作用して分子軌道を作ることを理解する
- ・ 結合の種類σ結合、π結合を理解する
- ・ 異種原子間の結合(共有結合からイオン結合)
- ・ 混成軌道(sp^3 , sp^2 , sp)の概念について理解する

その他授業について

授業に使用するスライドは以下のページにあります。

<http://coord.chem.tohoku.ac.jp/~sakutai/jyugyou.html>

教科書は指定しませんが以下の本を参考書に指定します。



成績について

出席 50点

中間試験 10点 × 2回 = 20点

期末試験 30点

合計 100点

大体こんな感じ

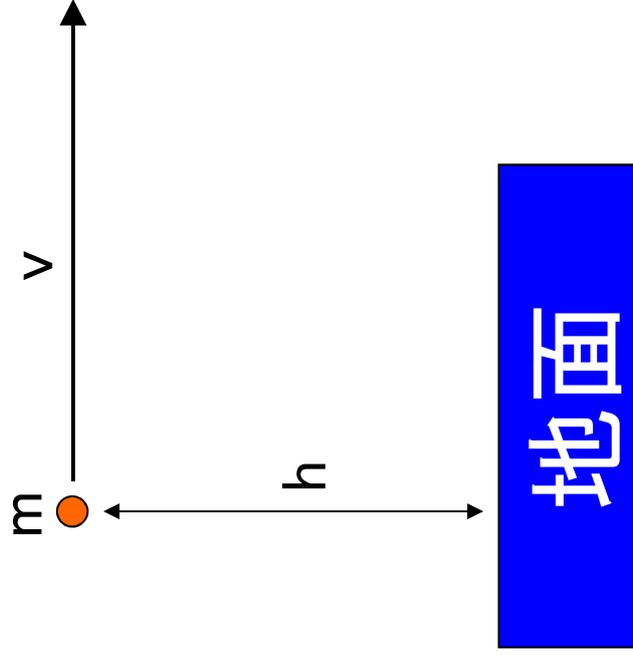
90~100 AA

80~90 A

70~80 B

60~70 C

高校物理の話



▪ 運動エネルギー: $E = \frac{1}{2} mv^2$

▪ 運動量 : $p = mv$

▪ 位置エネルギー: $E = mgh$
(重力を想定)

$$E = -G \frac{Mm}{r}$$

全エネルギー

二

十

運動エネルギー

位置エネルギー

電子のエネルギーは？

運動エネルギー

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

全エネルギー

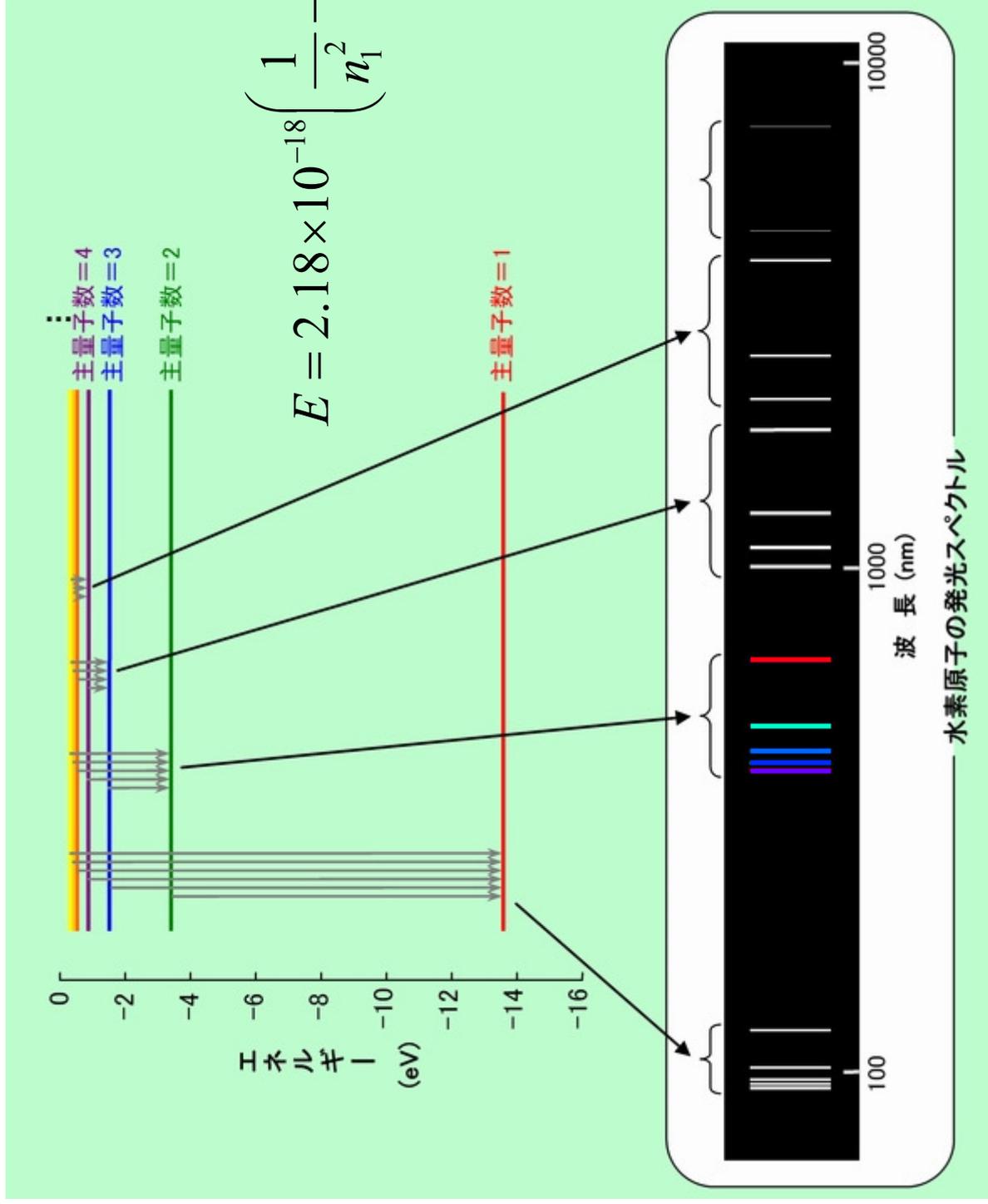
+

位置エネルギー
(ポテンシヤル)

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

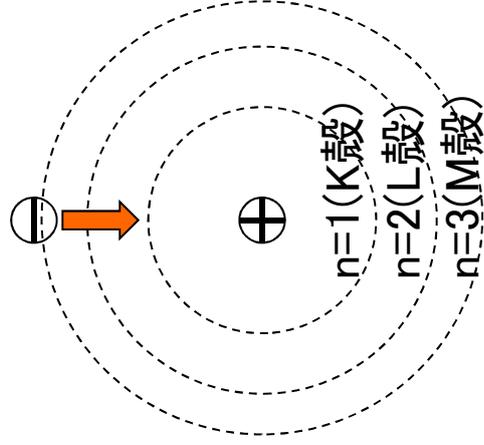
重力ではなく静電引力を想定

水素原子のスペクトル



$$E = 2.18 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (J)$$

Bohrの原子模型



条件1

静電引力と遠心力はつり合っている

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

条件2

とりうる角運動量(mvr)は $h/2\pi$ の整数倍のみ

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

物理定数

連立方程式を解くと

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$$

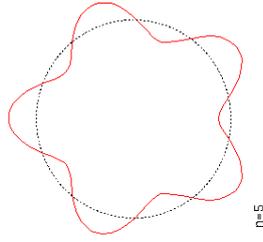
$$E = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 n^2 h^2} = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Planck定数	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js (m}^2 \text{kg s)}$
真空の誘電率	$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$
電気素量	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ A s}$
電子の質量	$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

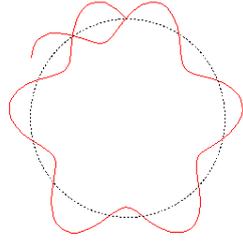
電子の波動性(ド・ブローイ仮説)

条件2

とりうる角運動量(mvr)は $h/2\pi$ の整数倍のみ $mvr = \frac{nh}{2\pi}$



$n=5$



$n=5$



電子を波と仮定すると、定常状態を満たすには

一周($2\pi r$)が波長の整数倍 $2\pi r = n\lambda$

これらは同じ意味ではないのか？



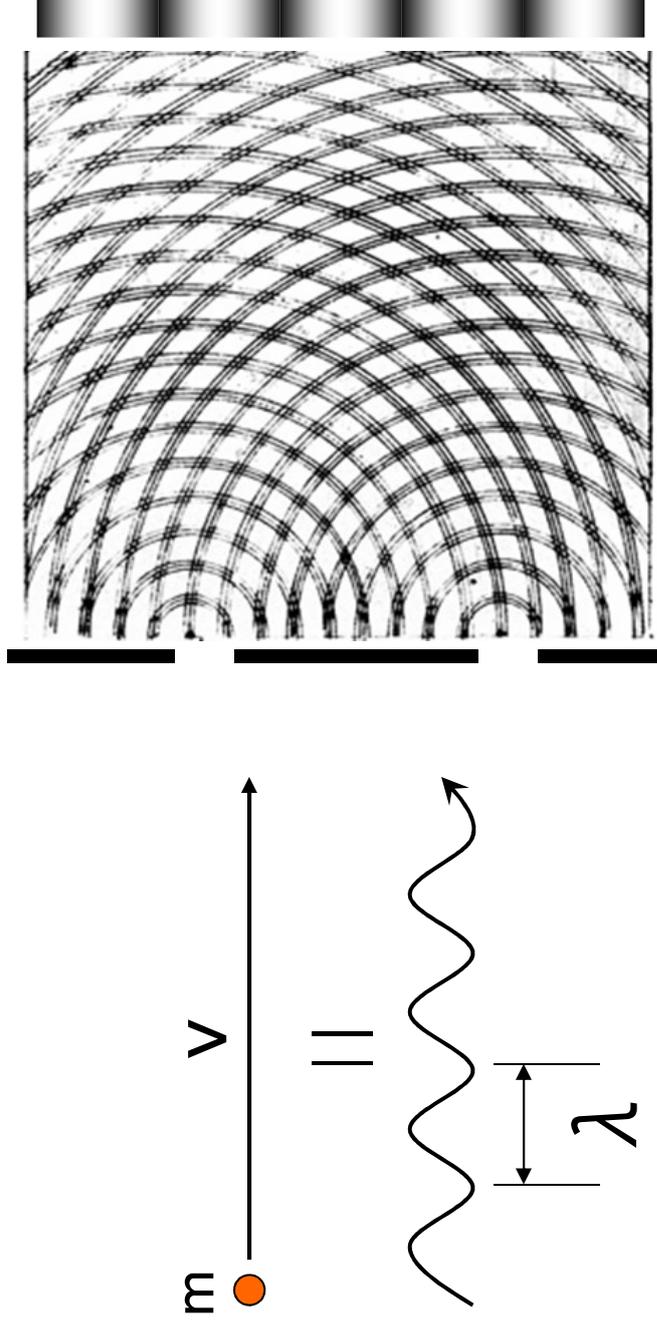
De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

電子を波だと仮定するととびとびのエネルギーを説明することができる。(ド・ブローイ仮説)

電子の波動性

電子を二重スリットに当てると・・・



ド・ブロイの仮説

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

電子の振る舞いを記述する方程式

- Schrödinger 方程式 ψ

$$H\psi = E\psi$$

なぜだかよく分らないが、Schrödinger 方程式の解となる状態のみが許される

- H: ハミルトニアン = エネルギー演算子

$$\mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

例題 一次元の井戸に閉じ込められた電子

ポテンシャルエネルギー

$$\begin{cases} x > 0, a < x \text{ のとき } E = \infty \\ 0 < x < a \text{ のとき } E = 0 \end{cases}$$

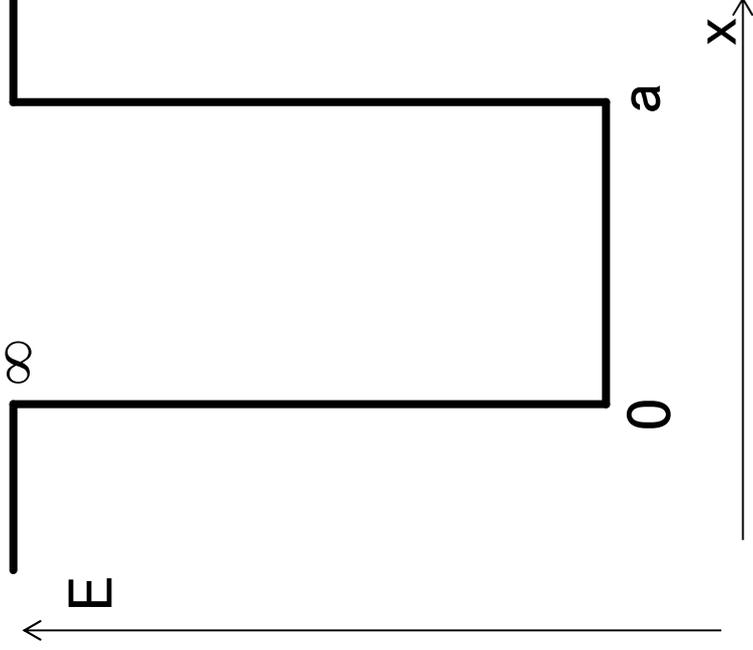
$\therefore x=0, a$ のとき $\Psi = 0$ (条件1)

Ψ は Schrödinger 方程式を満たす必要があるので、

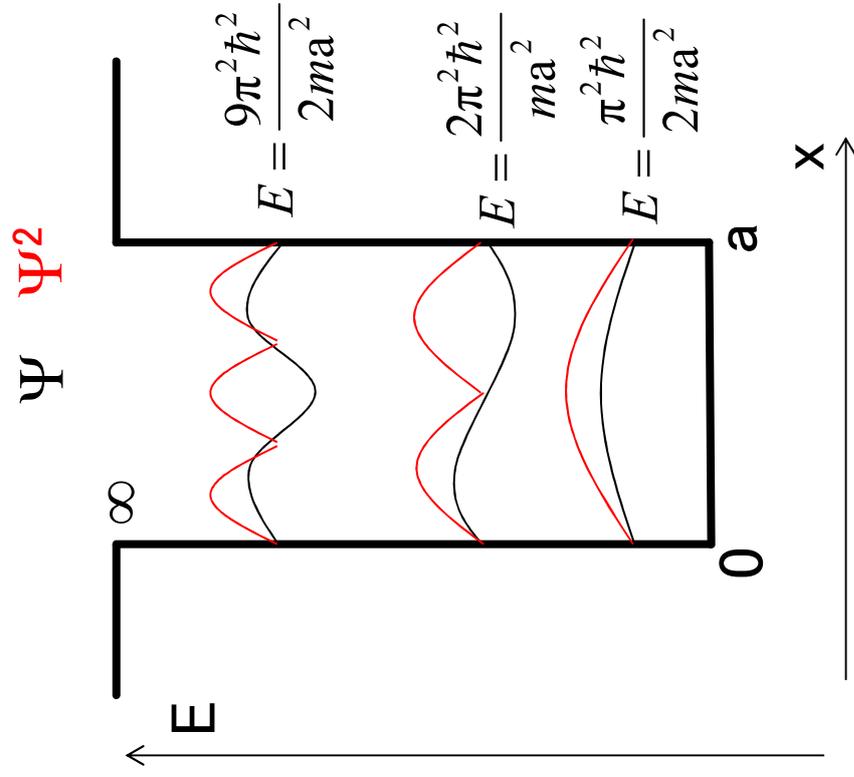
$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = E\Psi$$

Ψ を 2階微分したものは Ψ の定数倍 (条件2)

→ $\Psi = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$



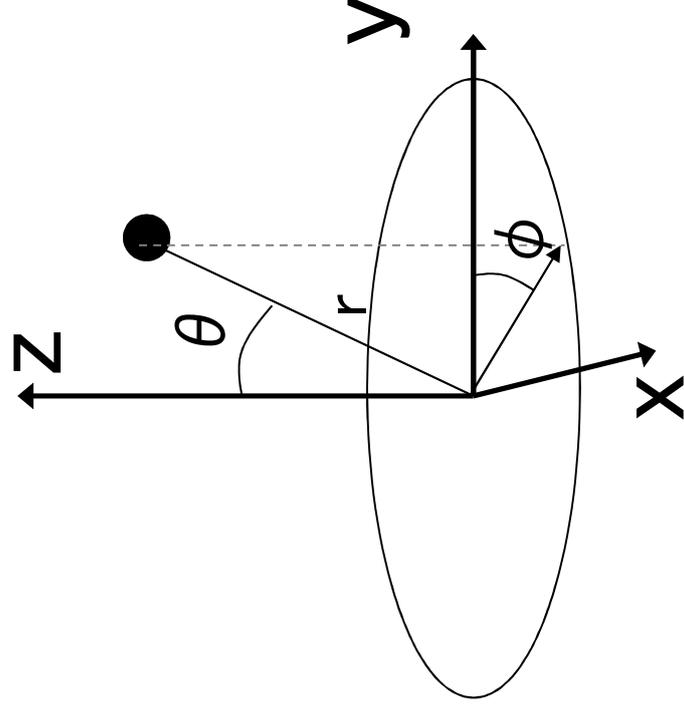
例題 一次元の井戸に閉じ込められた電子



$$\begin{aligned}
 H\Psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\
 &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\
 &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \Psi
 \end{aligned}$$

水素原子のSchrödinger方程式を解いてみよう

極座標表示



波動関数は球状をしているので、 x, y, z 座標を使うよりも、 r, θ, ϕ を使ったほうが計算が簡単になる

$$x = r \sin \theta \sin \phi$$

$$y = r \sin \theta \cos \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

水素原子のSchrödinger方程式を解いてみよう

$$\begin{aligned} H &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \end{aligned}$$

r成分から主量子数

θ, ϕ 成分から方位・磁気量子数が出る

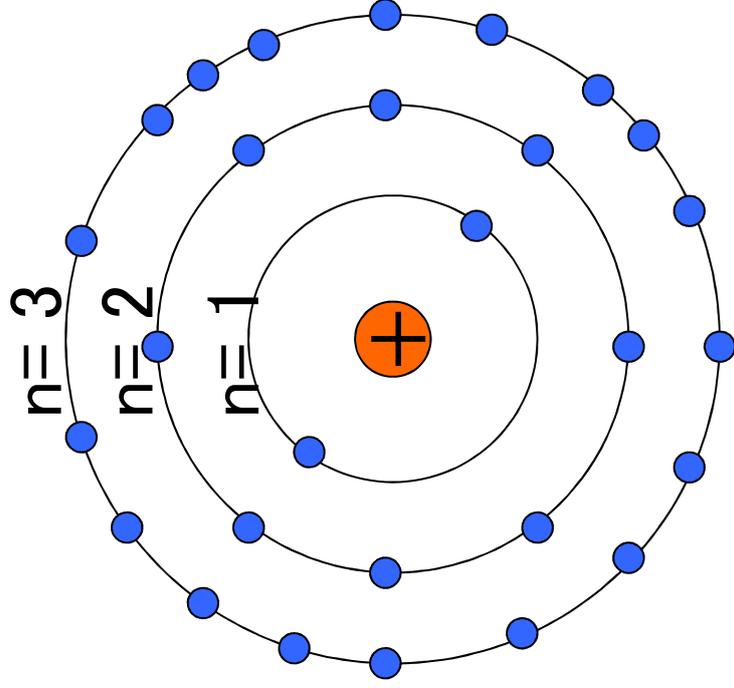
興味がある人は解いてみてほしいかも。

しかし、通常は結果が分かっていたらば困ること
は無い。

結果

主量子数(n) = 1, 2, 3...

K殻, L殻, M殻に対応



$n = 1$ 2個の電子を収納

$n = 2$ 8個の電子を収納

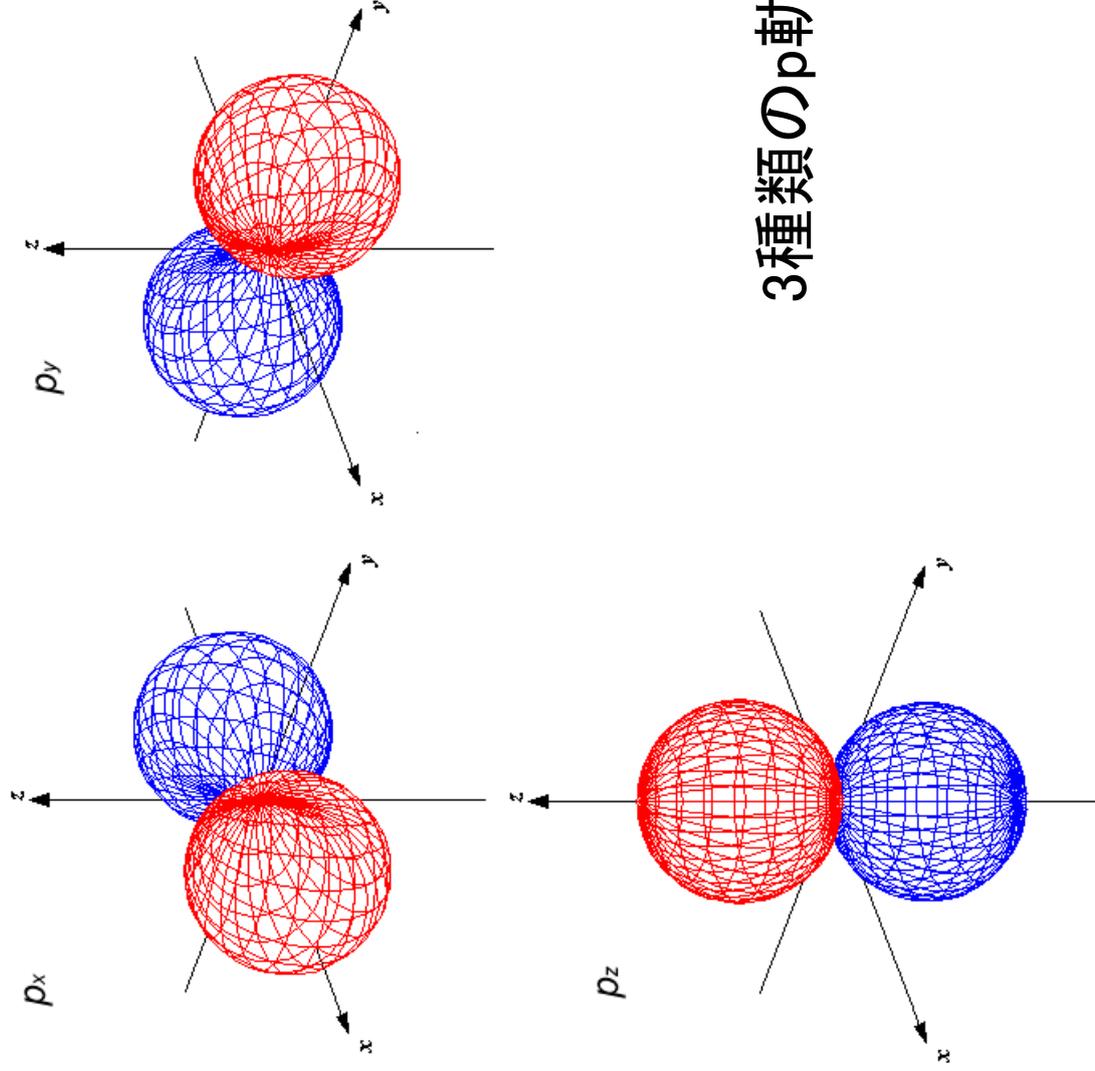
$n = 3$ 18個の電子を収納

内訳

主	方位	磁気	収容電子数
$n = 1$	$l = 0$	s軌道(1種類)	2
$n = 2$	$l = 0$	s軌道(1種類)	2
	$l = 1$	p軌道(3種類)	6
			8
$n = 3$	$l = 0$	s軌道(1種類)	2
	$l = 1$	p軌道(3種類)	6
	$l = 2$	d軌道(5種類)	10
			18

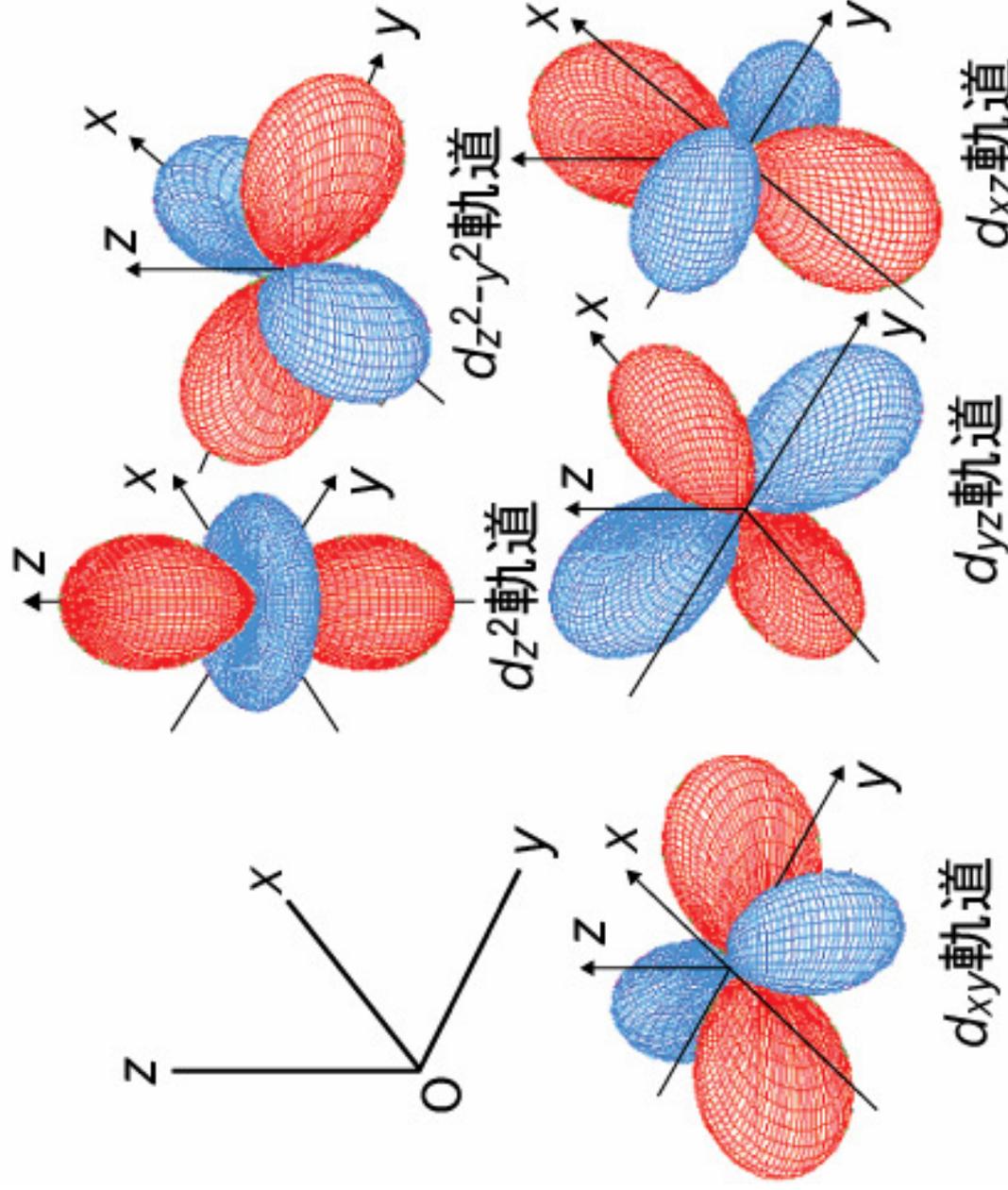
一つの軌道に電子は2つまで入ることができる

軌道(電子の入れ物)の形



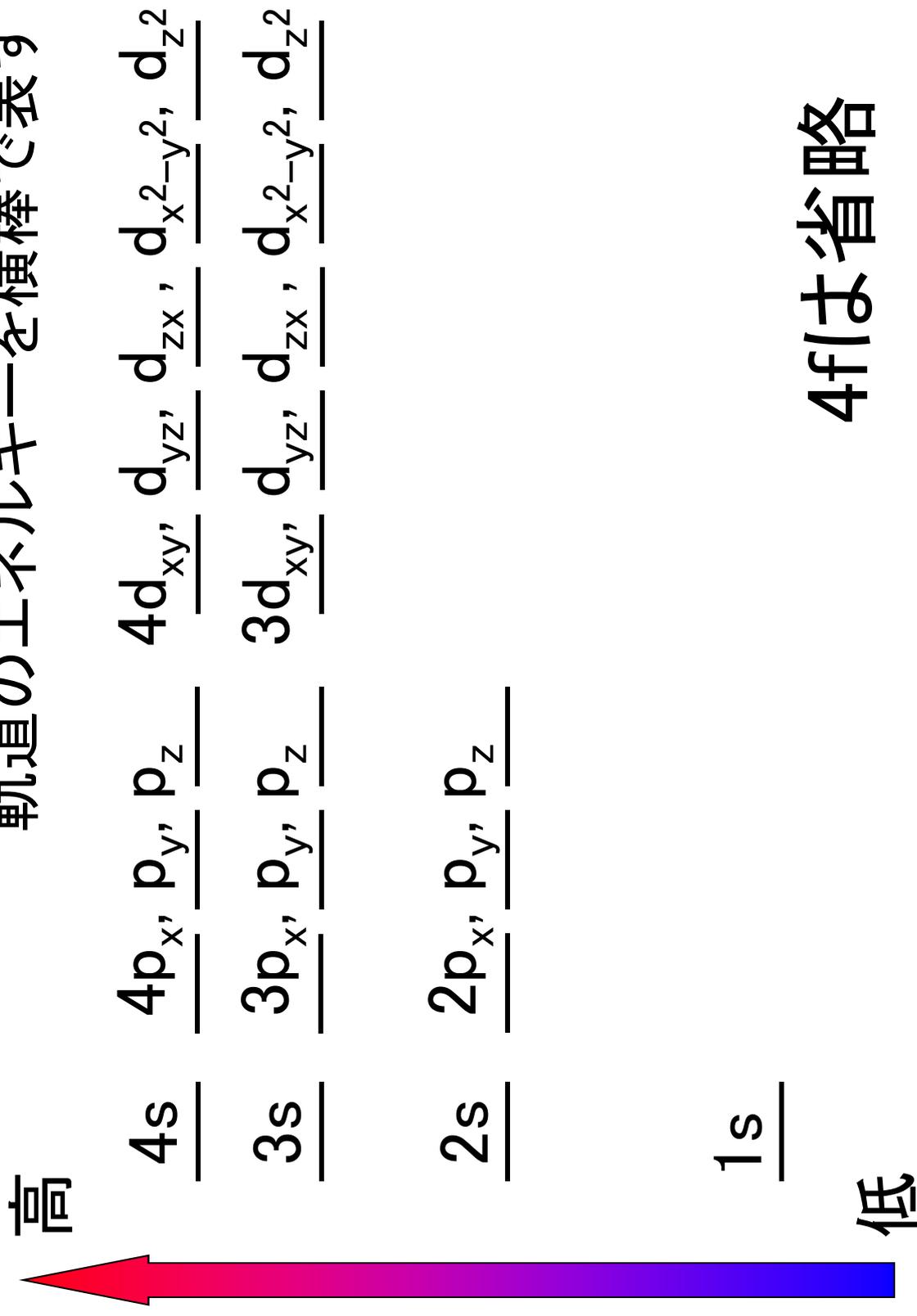
3種類のp軌道

軌道(電子の入れ物)の形



軌道のエネルギー(一電子の場合)

軌道のエネルギーを横棒で表す

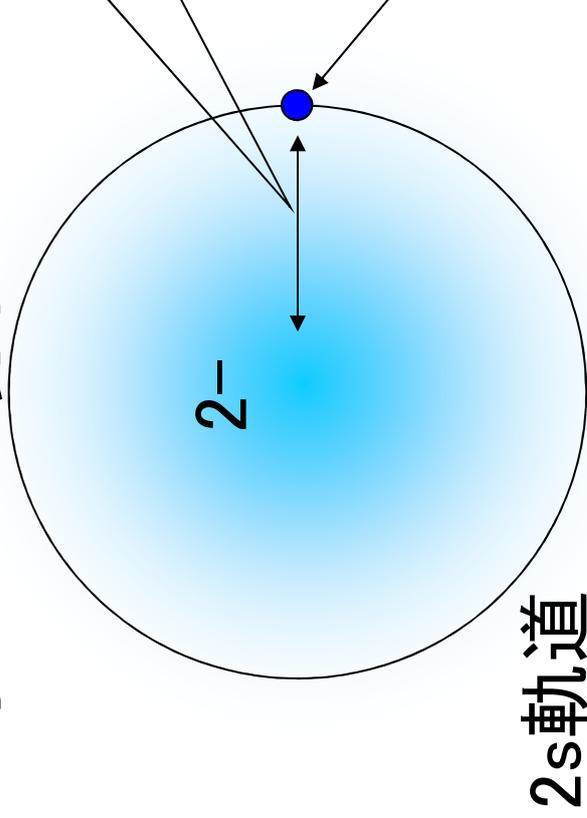


4fは省略

遮蔽効果

Li原子の場合

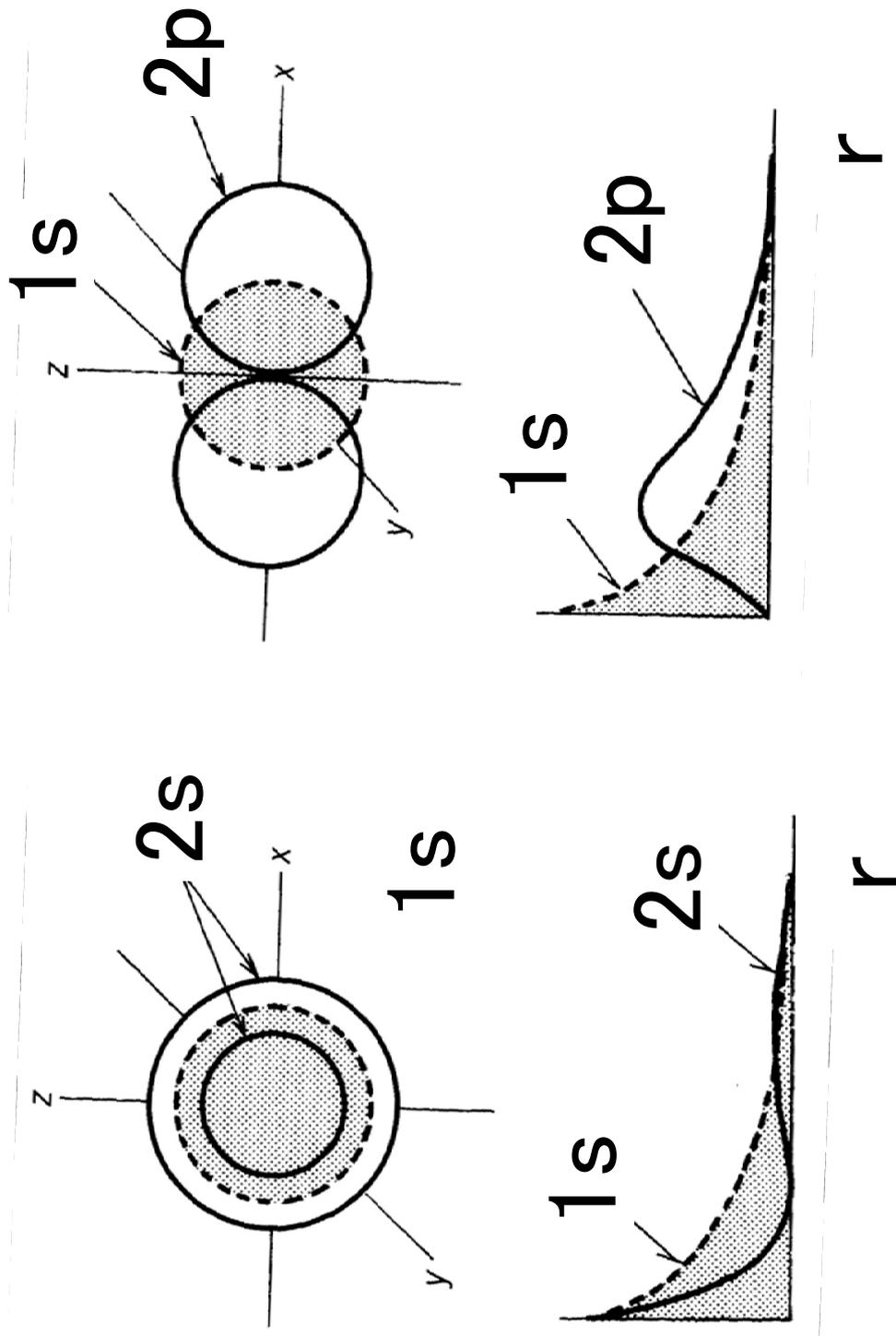
静電引力により
安定化



この電子は1+の電荷
しか感じない

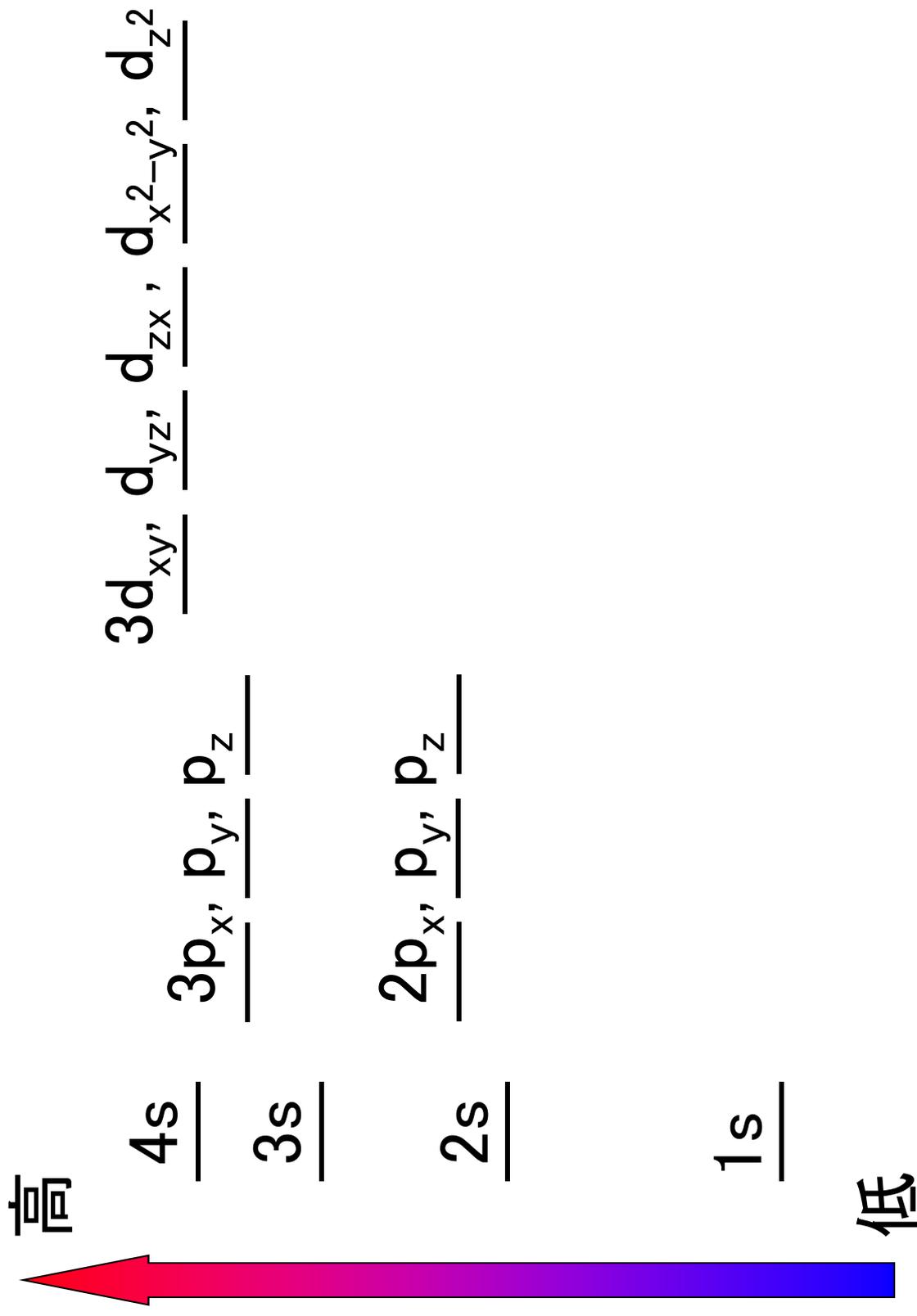
内殻電子の遮蔽により、静電引力
による安定化が弱まる

遮蔽の度合い

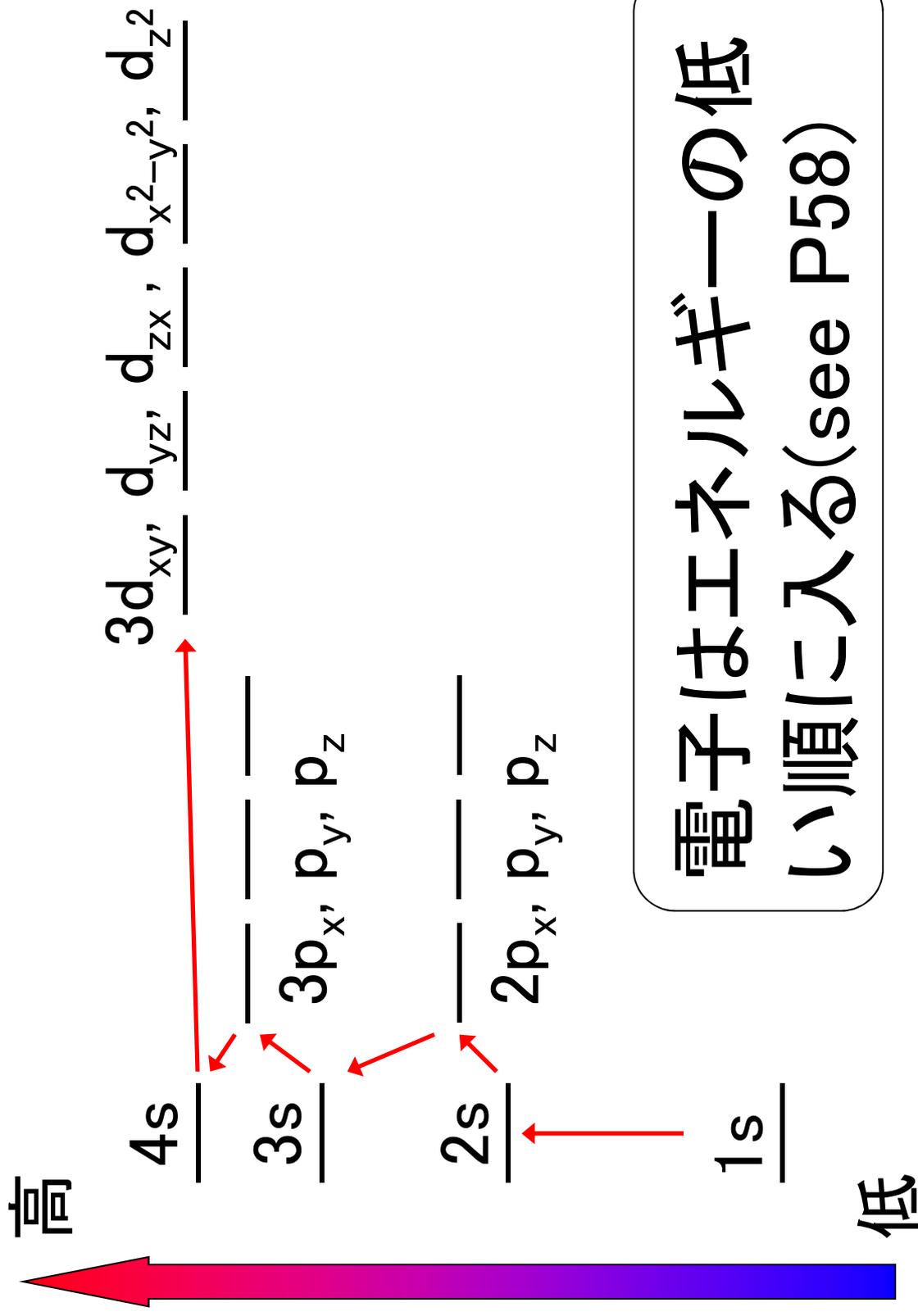


遮蔽の度合い: $s < p < d$

軌道のエネルギー—(多電子の場合)



電子の入る順番(構成原理)



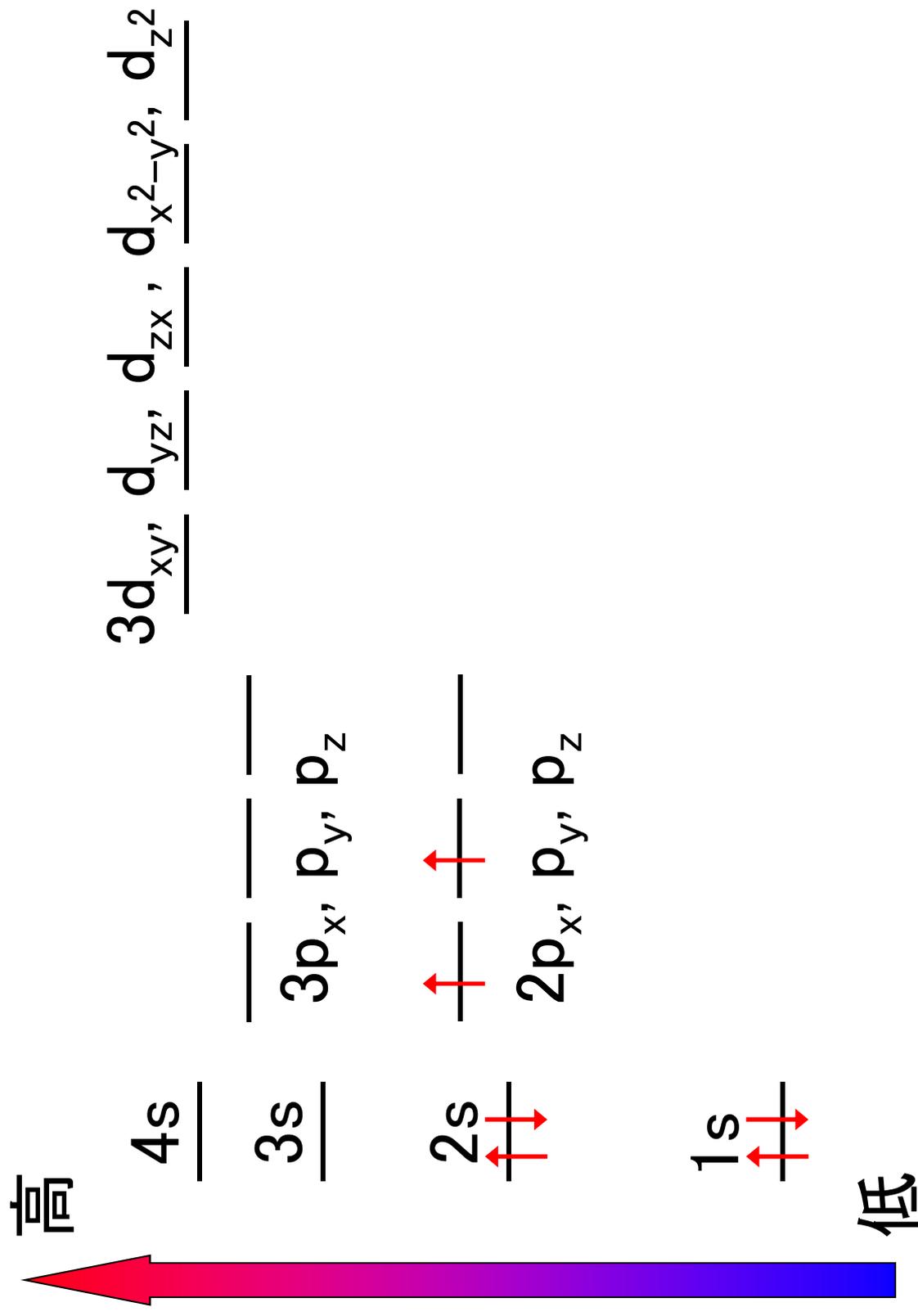
電子はエネルギーの低い順に入る(see P58)

電子配置

原子	電子配置	イオン化エネルギー			電子親和力
		I_1/eV	I_2/eV	I_3/eV	
1 H	(1s) ¹	13.60			+0.754
2 He	(1s) ²	24.59	54.42		-0.5
3 Li	[He] (2s) ¹	5.320	75.63	122.4	+0.618
4 Be	[He] (2s) ²	9.321	18.21	153.85	≤0
5 B	[He] (2s) ² (2p) ¹	8.297	25.15	37.93	+0.277
6 C	[He] (2s) ² (2p) ²	11.257	24.38	47.88	+1.263
7 N	[He] (2s) ² (2p) ³	14.53	29.60	47.44	-0.07
8 O	[He] (2s) ² (2p) ⁴	13.62	35.11	54.93	+1.461
9 F	[He] (2s) ² (2p) ⁵	17.42	34.97	62.70	+3.399
10 Ne	[He] (2s) ² (2p) ⁶	21.56	40.96	63.45	-1.2
11 Na	[Ne] (3s) ¹	5.138	47.28	71.63	+0.548
12 Mg	[Ne] (3s) ²	7.642	15.03	80.14	≤0
13 Al	[Ne] (3s) ² (3p) ¹	5.984	18.83	28.44	+0.441
14 Si	[Ne] (3s) ² (3p) ²	8.151	16.34	33.49	+1.385
15 P	[Ne] (3s) ² (3p) ³	10.485	19.72	30.18	+0.747

16	S	[Ne] (3s) ² (3p) ⁴	10.360	23.33	34.83	+2.077
17	Cl	[Ne] (3s) ² (3p) ⁵	12.966	23.80	39.61	+3.617
18	Ar	[Ne] (3s) ² (3p) ⁶	15.76	27.62	40.74	-1.0
19	K	[Ar] (4s) ¹	4.340	31.62	45.71	+0.502
20	Ca	[Ar] (4s) ²	6.111	11.87	50.91	+0.02
21	Sc	[Ar] (3d) ¹ (4s) ²	6.54	12.80	24.76	
22	Ti	[Ar] (3d) ² (4s) ²	6.82	13.58	27.48	
23	V	[Ar] (3d) ³ (4s) ²	6.74	14.65	29.31	
24	Cr	[Ar] (3d) ⁵ (4s) ¹	6.764	16.50	30.96	
25	Mn	[Ar] (3d) ⁵ (4s) ²	7.435	15.64	33.67	
26	Fe	[Ar] (3d) ⁶ (4s) ²	7.869	16.18	30.65	
27	Co	[Ar] (3d) ⁷ (4s) ²	7.876	17.06	33.50	
28	Ni	[Ar] (3d) ⁸ (4s) ²	7.635	18.17	35.16	
29	Cu	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ¹	7.725	20.29	36.84	
30	Zn	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ²	9.393	17.96	39.72	
31	Ga	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ¹	5.998	20.51	30.71	+0.30
32	Ge	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ²	7.898	15.93	34.22	+1.2
33	As	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ³	9.814	18.63	28.34	+0.81
34	Se	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁴	9.751	21.18	30.82	+2.021
35	Br	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁵	11.814	21.80	36.27	+3.365
36	Kr	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁶	13.998	24.35	36.95	-1.0
37	Rb	[Kr] (5s) ¹	4.177	27.28	40.42	+0.486
38	Sr	[Kr] (5s) ²	5.695	11.03	43.63	+0.05
39	Y	[Kr] (4d) ¹ (5s) ²	6.38	12.24	20.52	
40	Zr	[Kr] (4d) ² (5s) ²	6.84	13.13	22.99	

例：炭素原子の場合(電子6個)



電子が軌道に入る際のルール1

すべての量子数が同じ状態は取れない

パウリの排他原理

- 主量子数(n)
 - 方位量子数($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$)
 - 磁気量子数($m_l = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$)
- 軌道
- スピン量子数($m_s = +1/2(\uparrow), -1/2(\downarrow)$)

一つの軌道には、最大2電子までしか入れない(\uparrow と \downarrow)

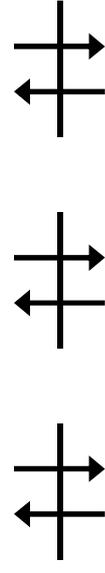
電子が軌道に入る際のルール2

エネルギーが等しい(縮退した)軌道が複数ある
場合、別々の軌道に1電子ずつ入る
(スピンは平行)

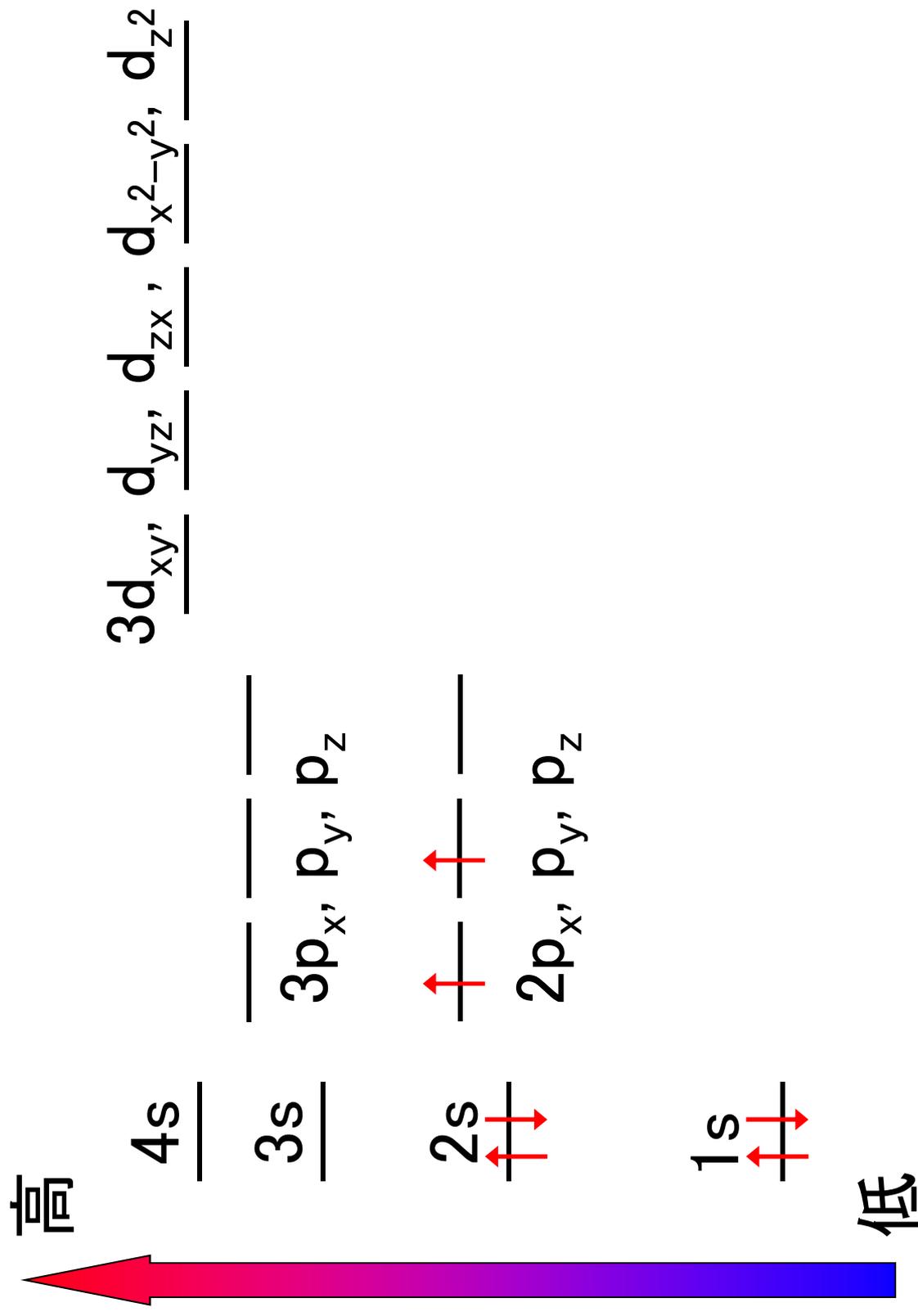
フントの規則

例 2p軌道に複数電子が入る場合

2p_x, p_y, p_z軌道



例：炭素原子の場合(電子6個)

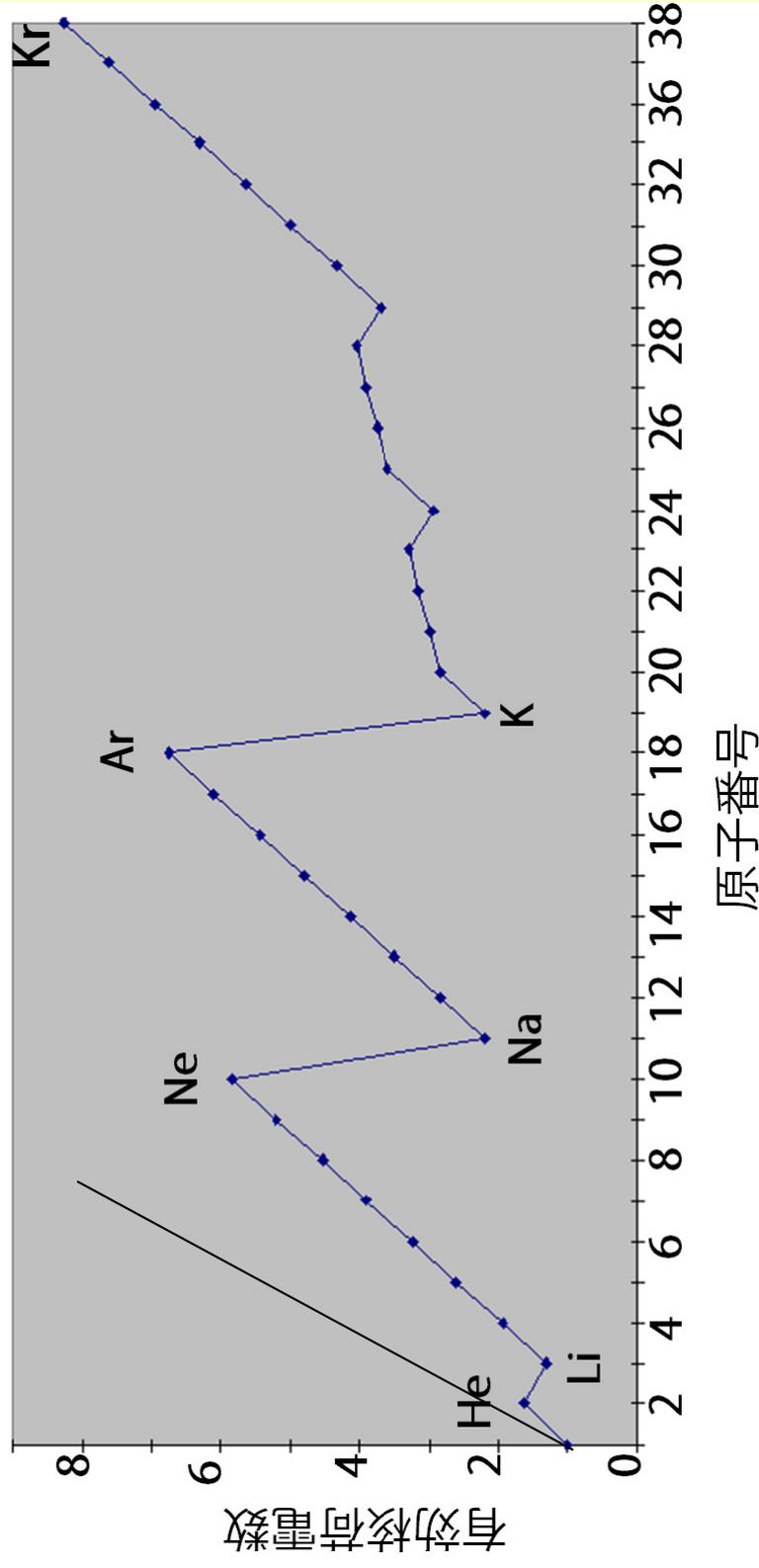


元素の周期的性質

- 原子半径
- イオン化エネルギー
- 電子親和力
- 電気陰性度

有効核電荷(原子番号)

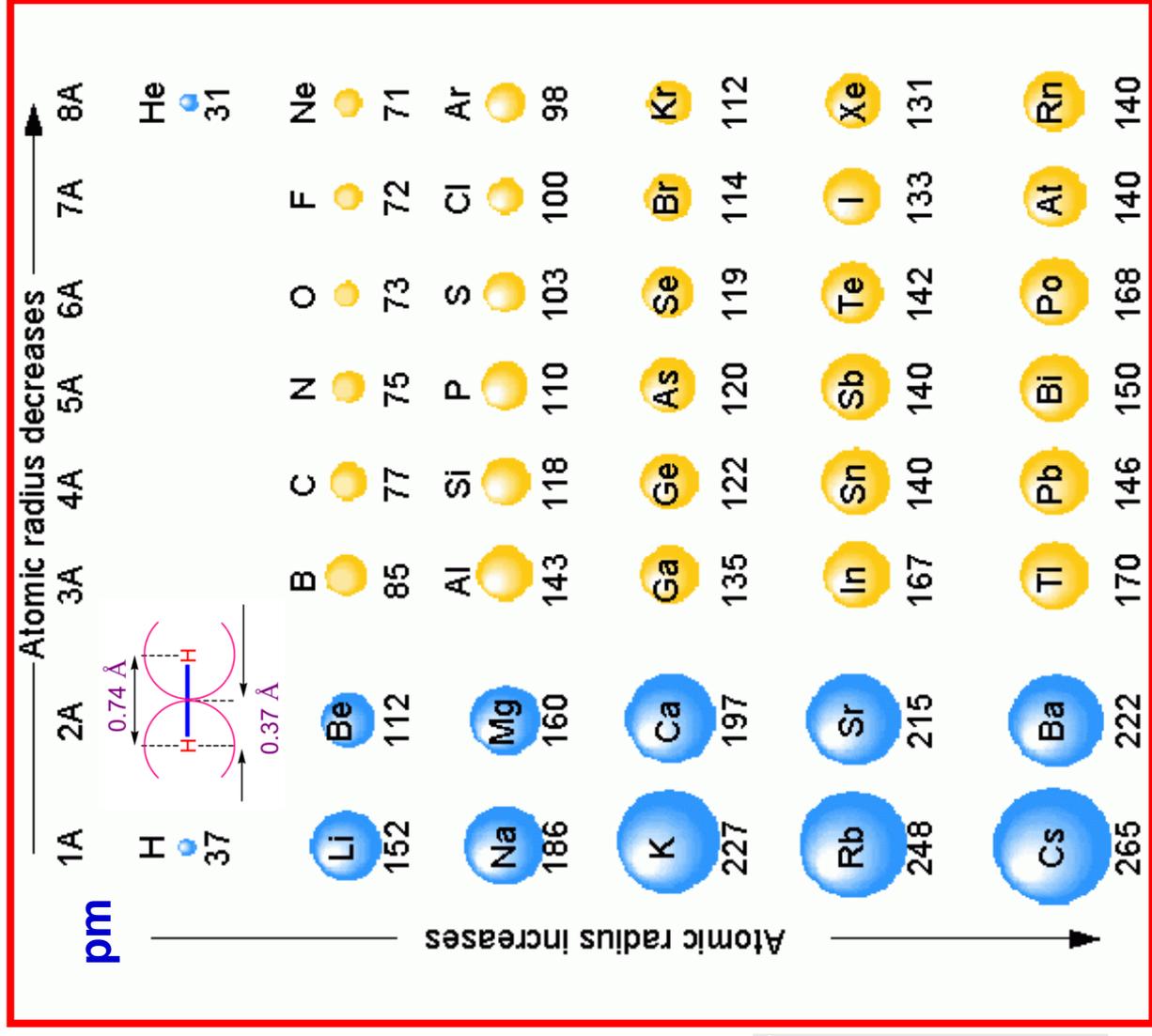
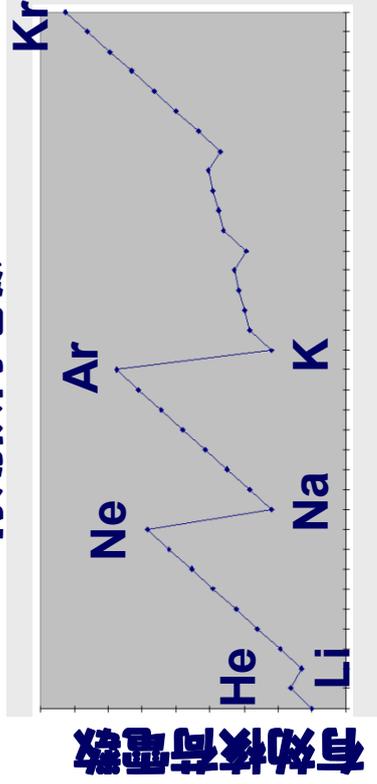
- 原子核の電荷数 Z は原子番号(陽子数)に依存。
- 多電子系では、内側の電子の遮蔽効果により核電荷数が減少
有効核電荷数 $Z_{\text{eff}} = Z - S$ (S : 遮蔽定数)
- 内側電子の軌道形状による異なる遮蔽効果—軌道エネルギー準位の変動



原子半径(Atomic radii)

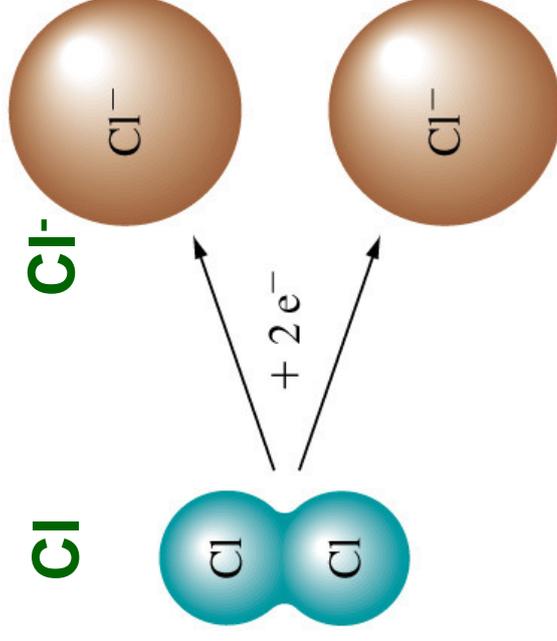
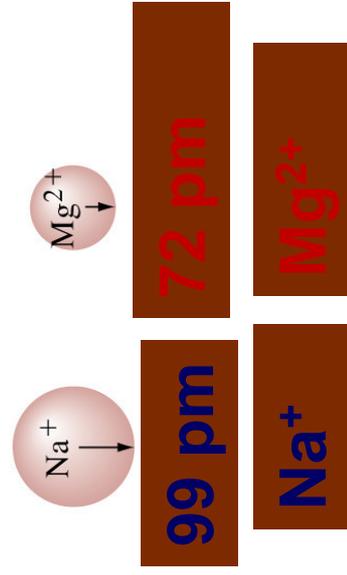
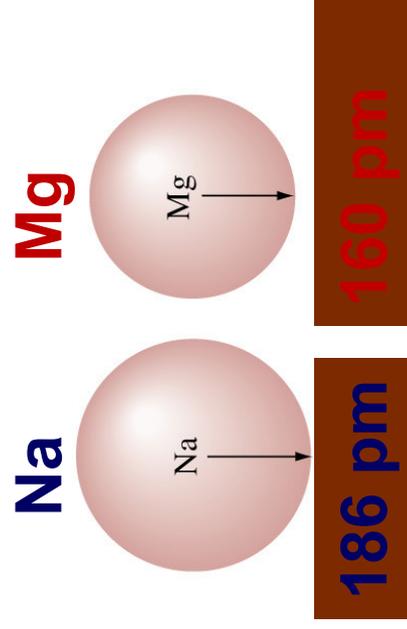
- 同一周期で左から右、同族で下から上、の方向で原子半径が減少。
- 有効核電荷数が増え、電子雲が核に強く引き寄せられ、原子半径が減少。
- 同一周期: Z が大で外殻電子への有効核電荷が増加。同族: Z が大で外側軌道に電子付加。

有効核電荷数



イオン半径

- イオン半径は、一般的には陽イオン(cation)で小さく、陰イオン(anion)で大。



核電荷そのまま電子数減

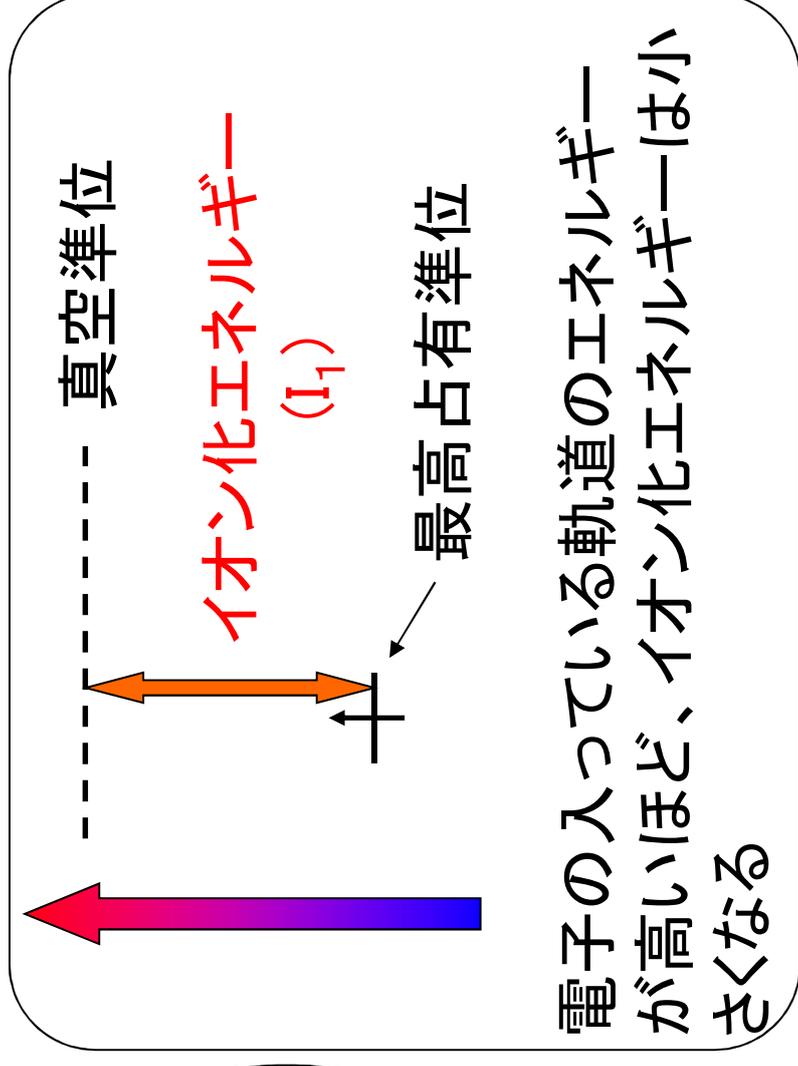
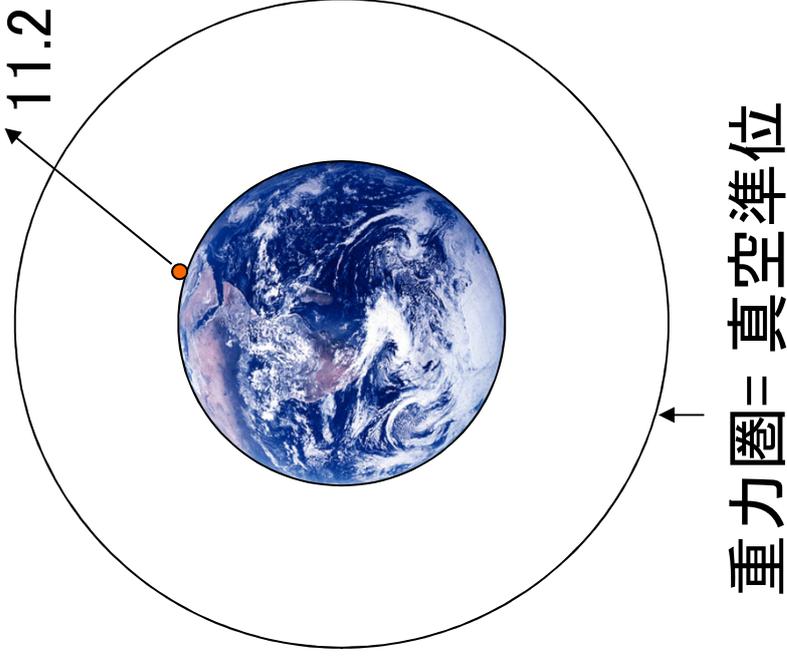
核電荷そのまま電子数増

イオン化エネルギー(E_I)

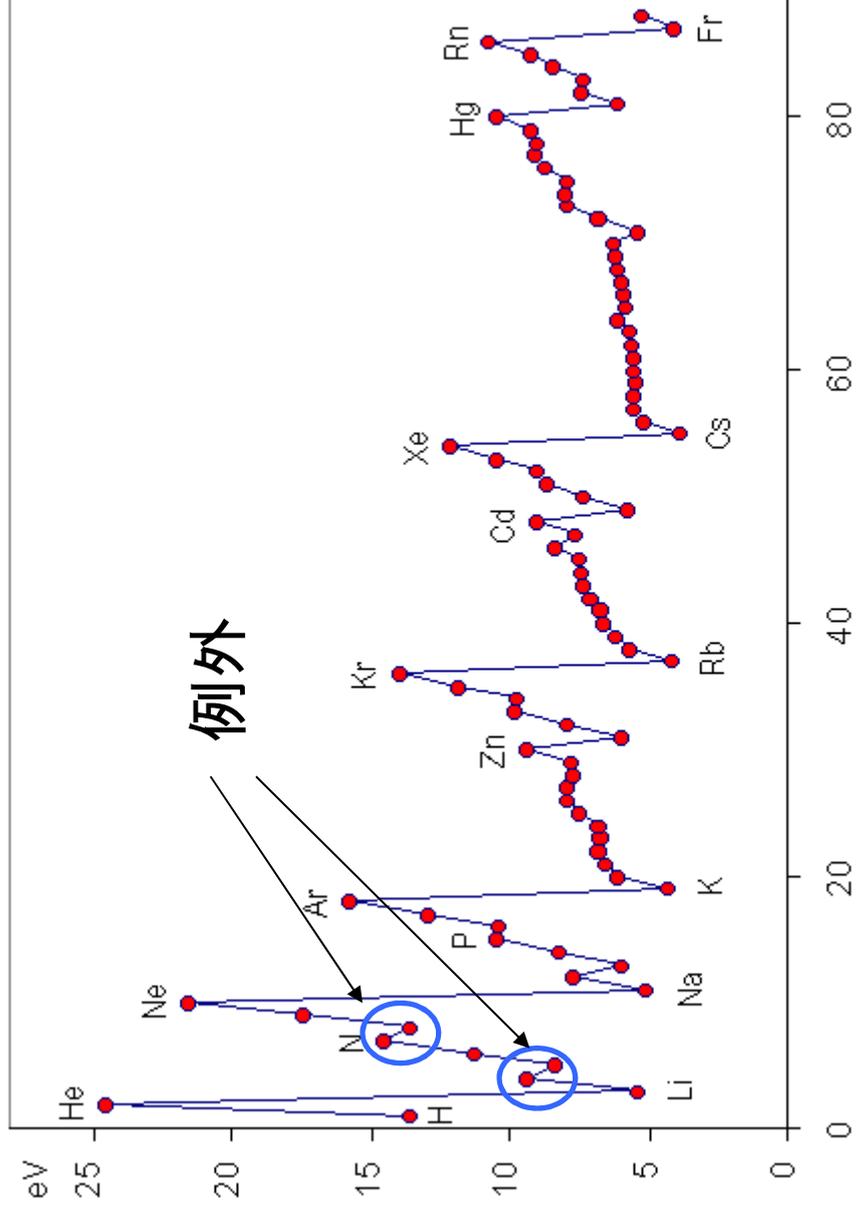
イオン化エネルギー：中性原子から電子を取り去るのに必要なエネルギー

(\approx イオン化傾向) 第2宇宙速度

11.2 km / s

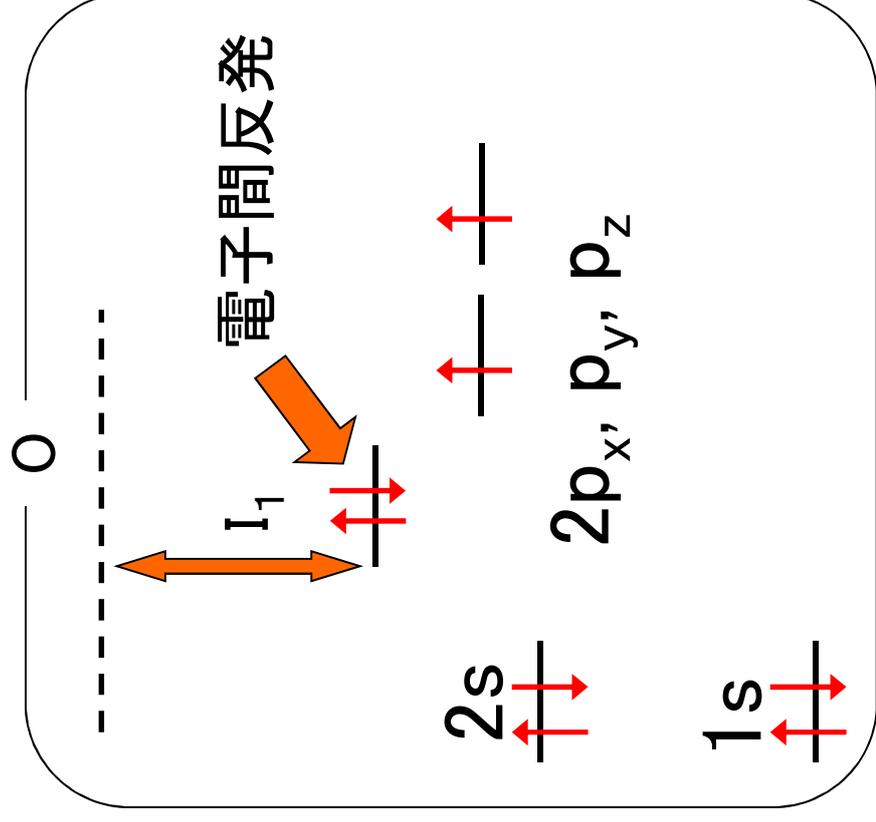
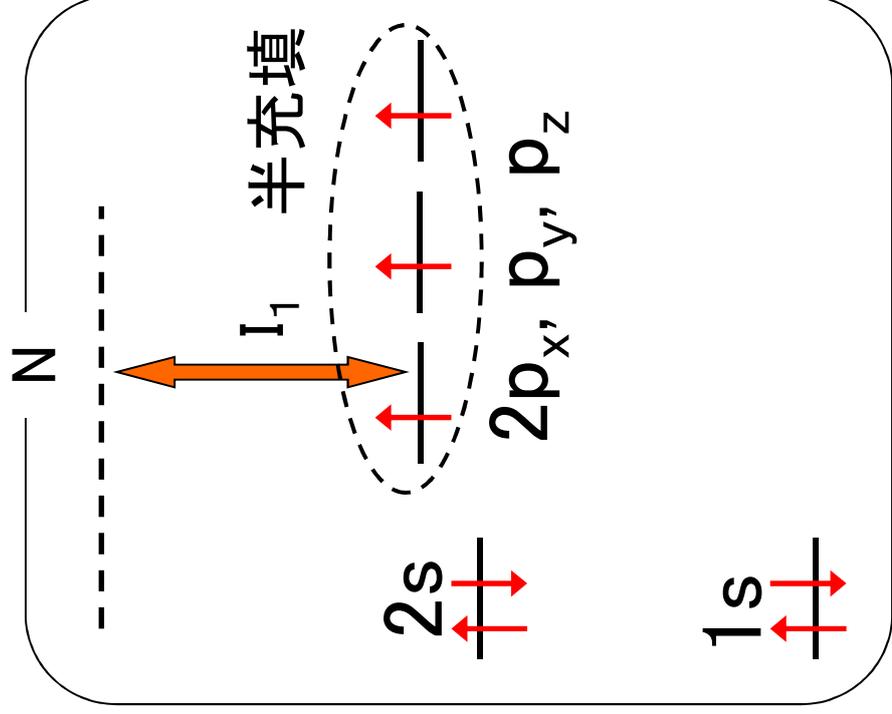


第一イオン化エネルギー一覽



アルカリ金属(Li, Na, K, Rb, Cs)で最も小さく
希ガス(He, Ne, Ar, Kr, Xe)に向かって大きくなる

0よりもNのほうが I_1 が大きくなる理由

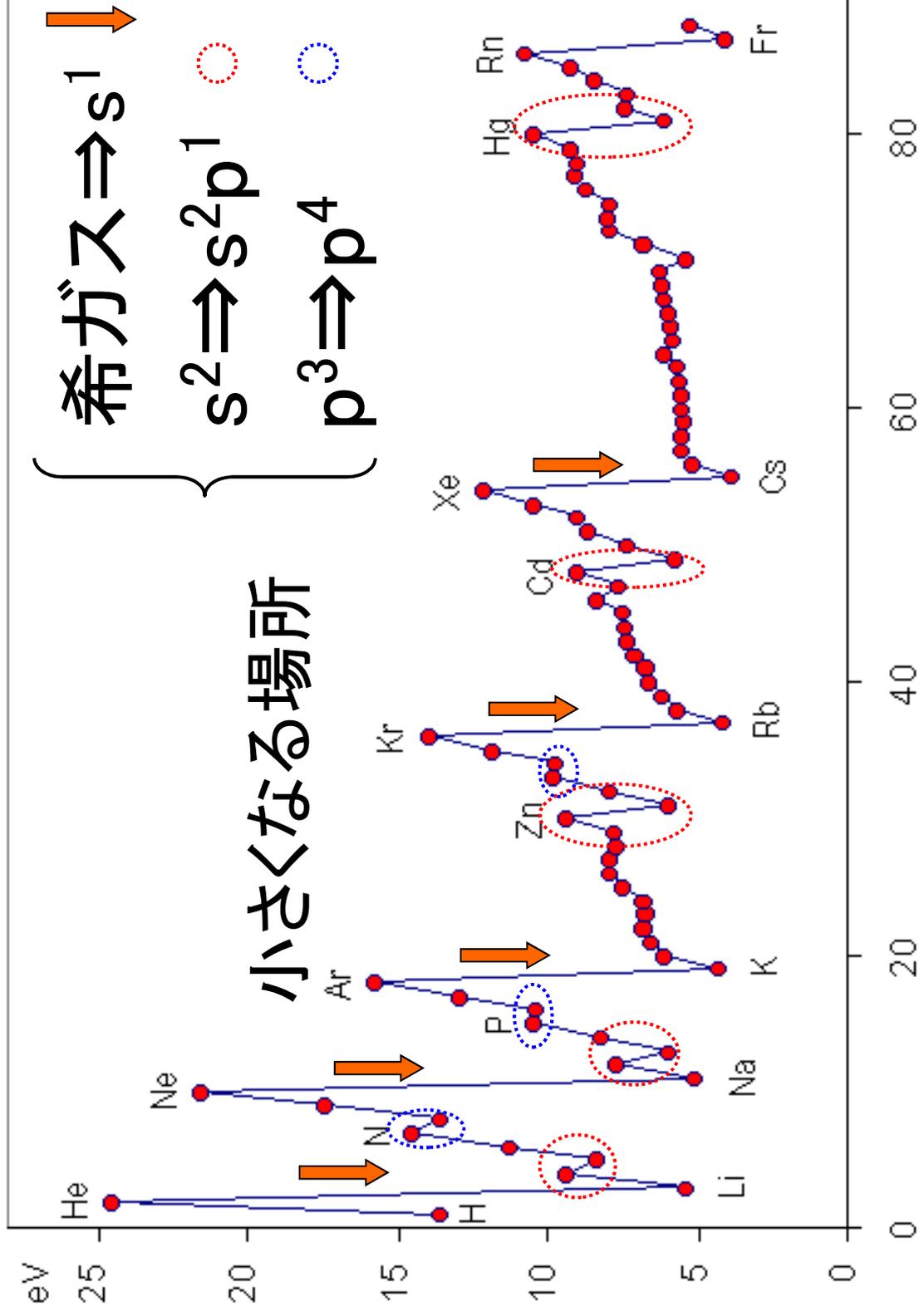


半充填は安定化(see p46)

+

半充填+1は電子間反発により不安定化

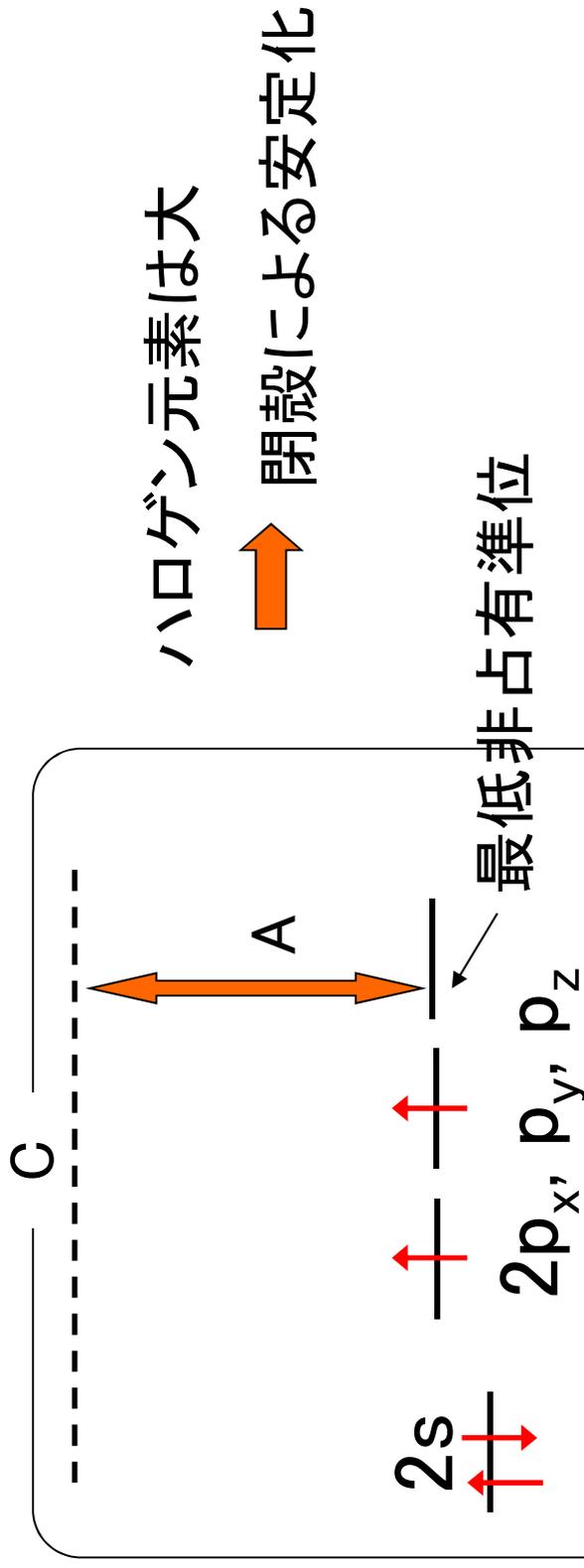
第一イオン化エネルギー——覧(p.68)



小さくなる場所

電子親和力(A)

電子親和力：中性原子に電子を付け加えたときに
生じるエネルギー
(陰イオンになりやすさの指標)

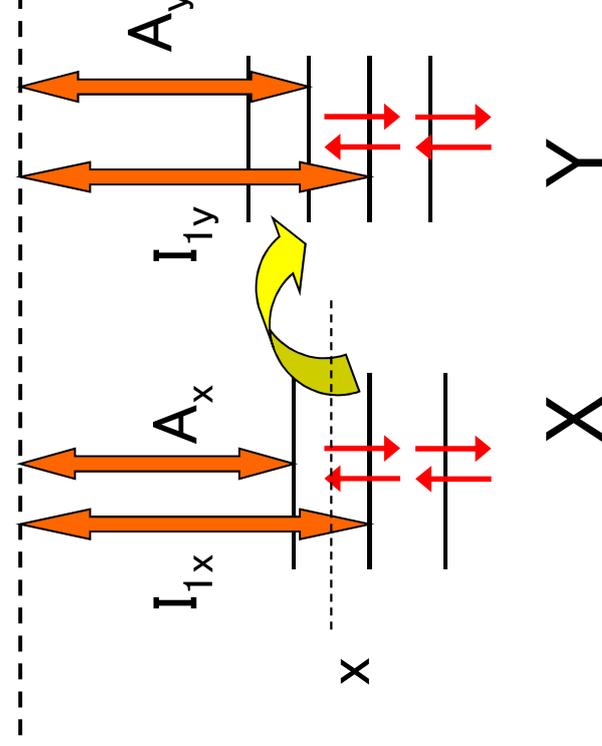


電気陰性度(x)

電気陰性度：電子を引き付ける能力

マリケンの定義

$$x = \frac{I_1 + A}{2}$$



$X + Y \Rightarrow X^+Y^-$ を作るのに必要なエネルギー

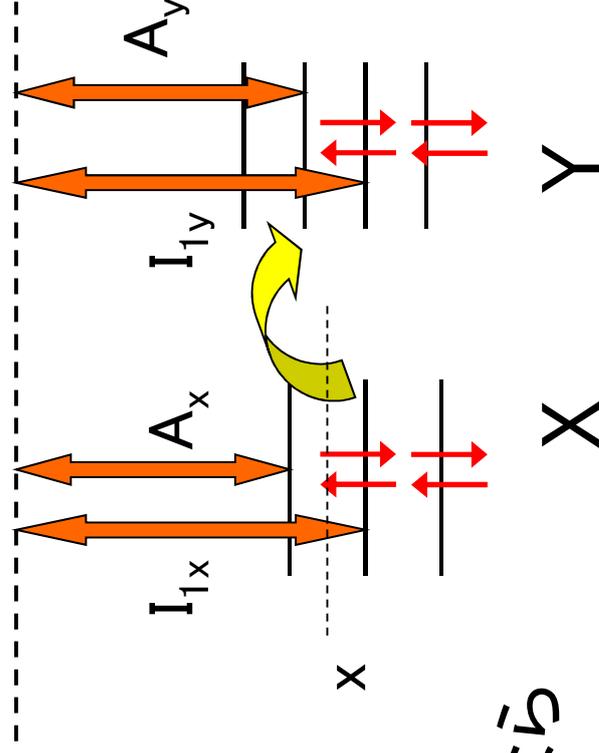
$$I_1(X) - A(Y)$$

$X + Y \Rightarrow Y^+X^-$ を作るのに必要なエネルギー

$$I_1(Y) - A(X)$$

電気陰性度(x)

電気陰性度：電子を引き付ける能力



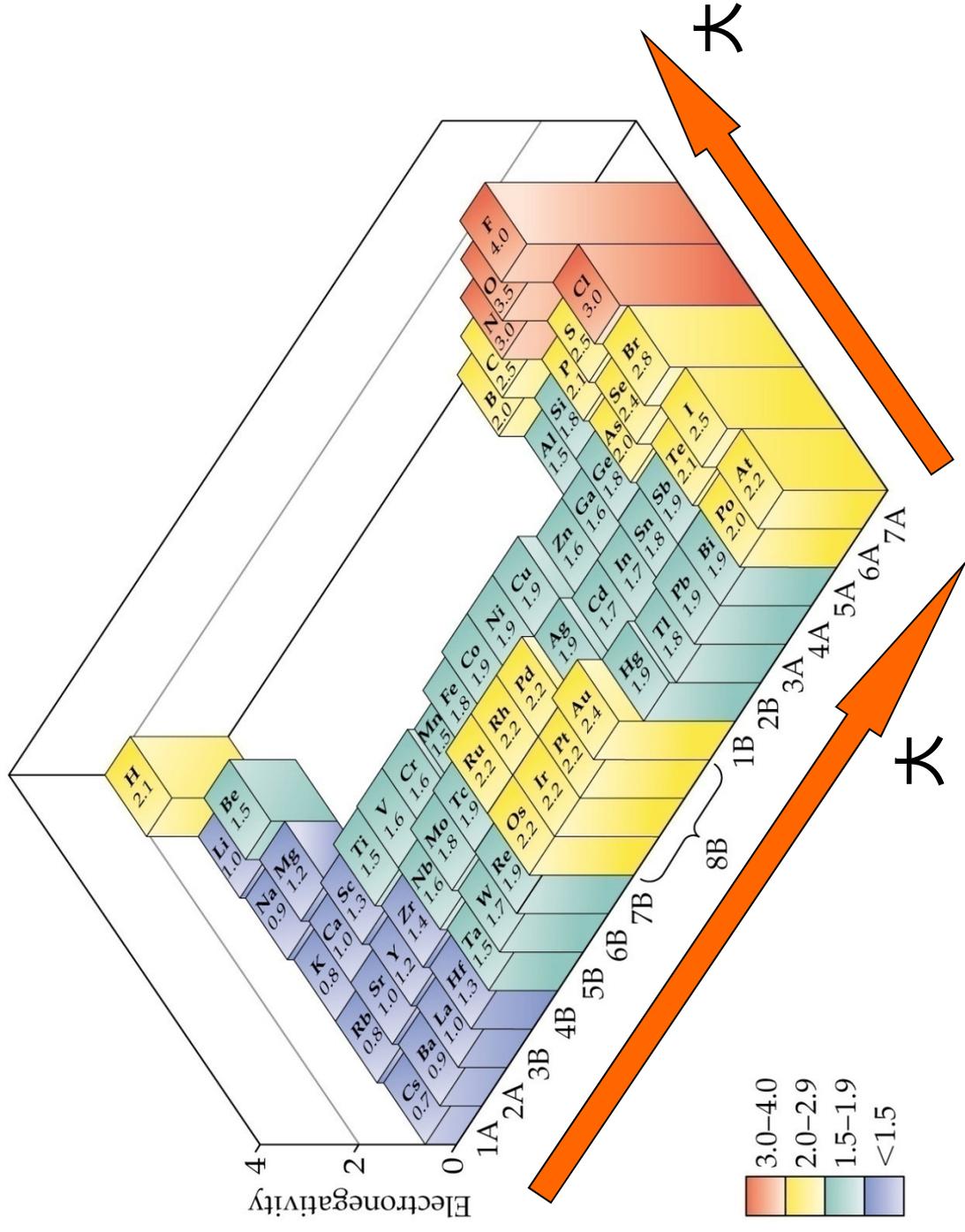
$$I_1(X) - A(Y) = I_1(Y) - A(X) \text{ ならば}$$

$$I_1(X) + A(X) = I_1(Y) + A(Y)$$

$$2x(X) = 2x(Y)$$

この場合共有結合

電気陰性度



電気陰性度(x)

例



化学結合

～原子軌道から分子軌道へ～



原子軌道から分子軌道へ

H₂分子の場合



LCAO (linear combination of atomic orbital)

$$\psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b$$

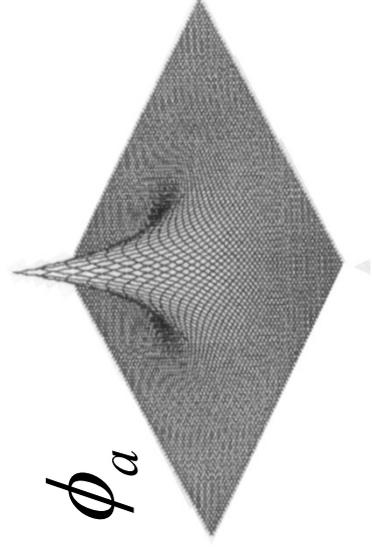
分子軌道

係数

水素原子の軌道(波動関数)

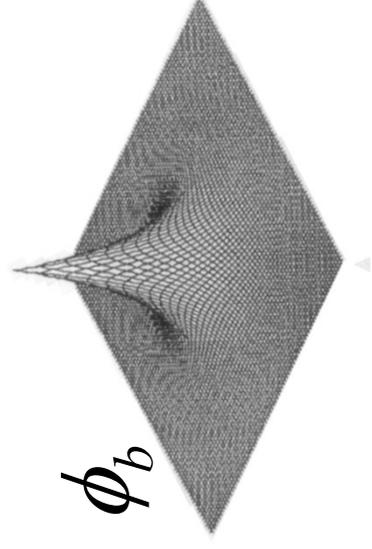
分子軌道は原子軌道の線形結合により表される。

H₂分子(1s軌道)の場合

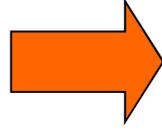


ϕ_a

原子軌道
(1s)

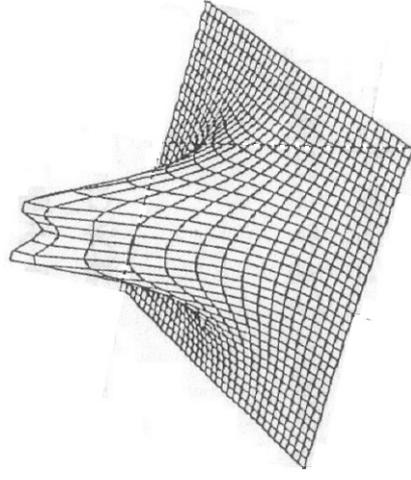


ϕ_b



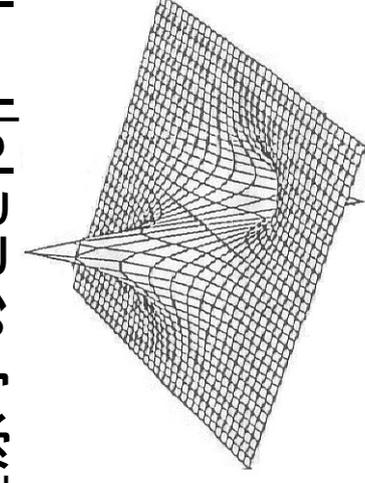
$$\psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b$$

同種原子のとき $|c_1| = |c_2|$



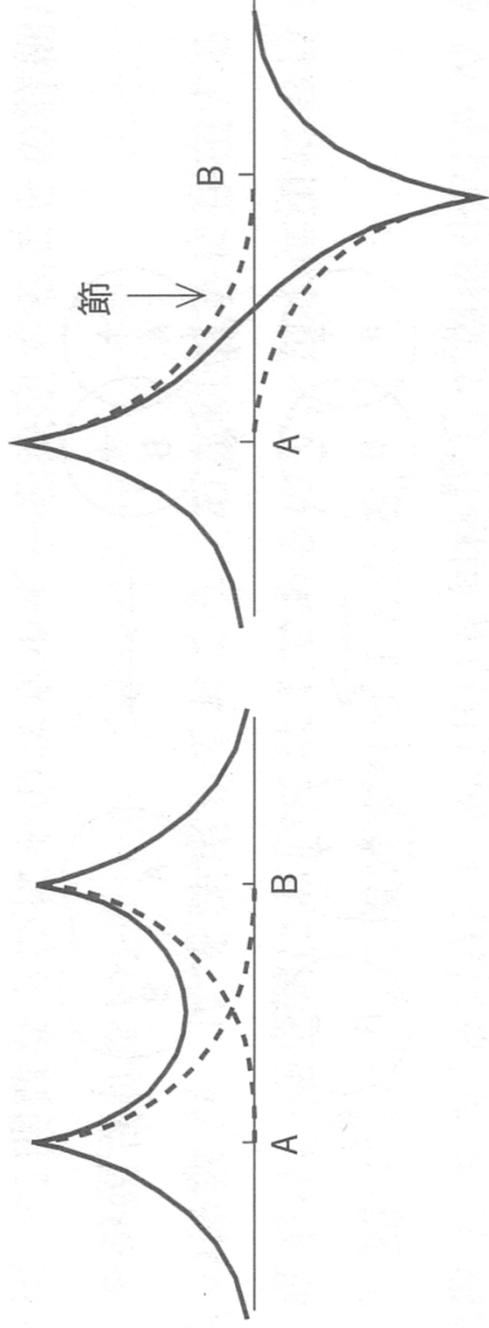
分子軌道

$$\psi = c_1(\phi_a + \phi_b)$$



$$\psi = c_1(\phi_a - \phi_b)$$

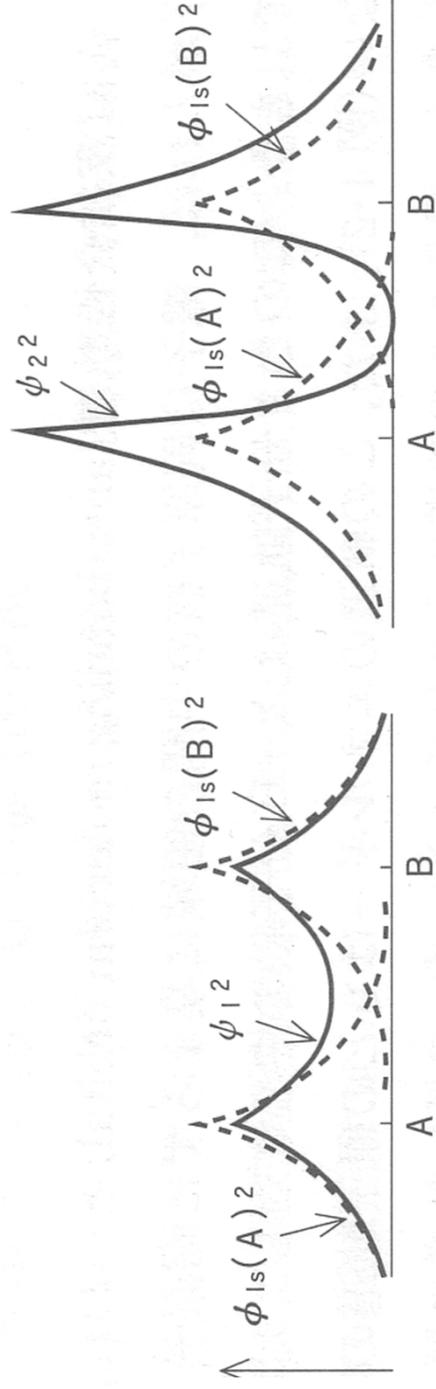
H₂分子(1s軌道)の場合



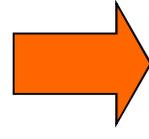
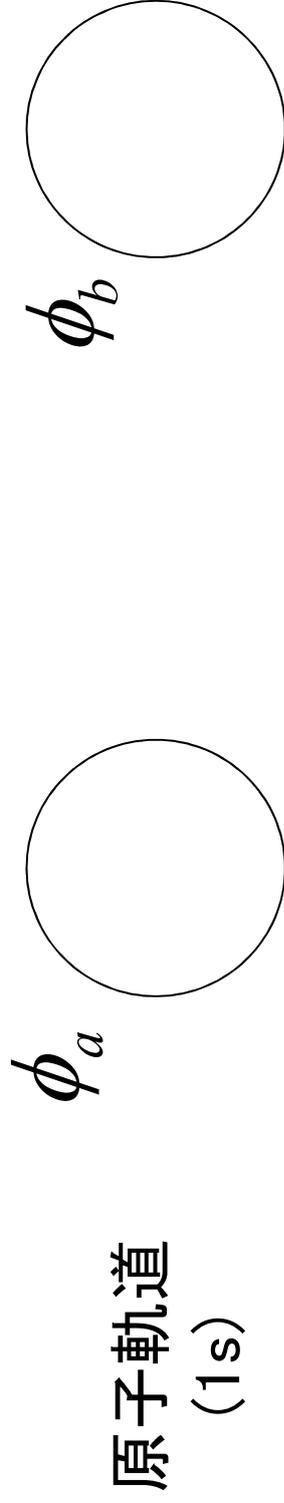
$$\psi_1 = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B)$$

$$\psi_2 = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B)$$

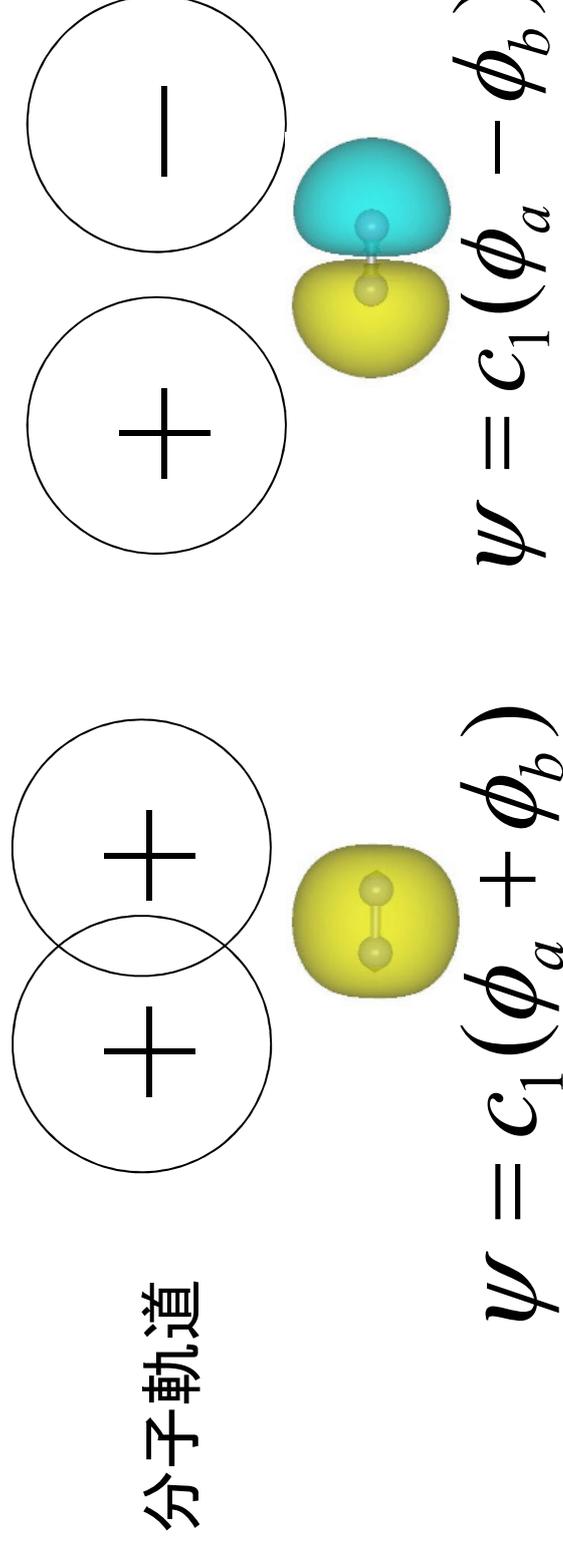
電子密度



H₂分子の場合

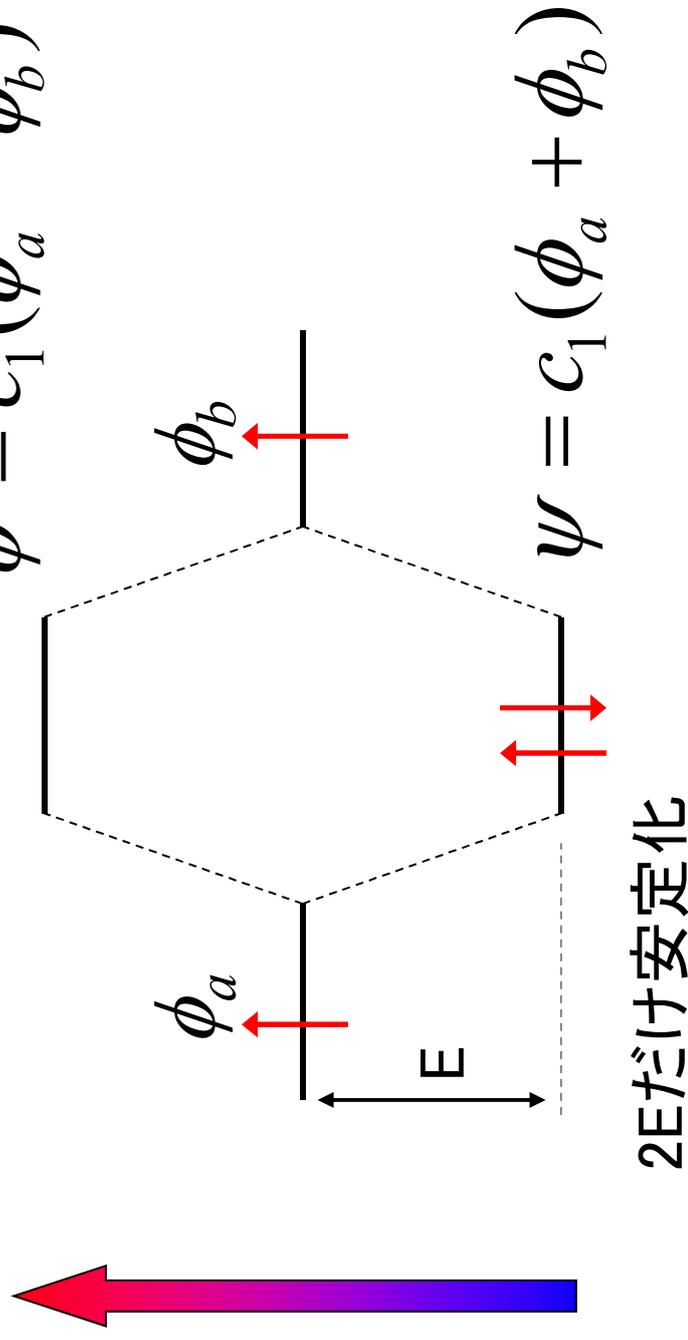


$$\psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b$$



H₂分子の場合

エネルギーは？

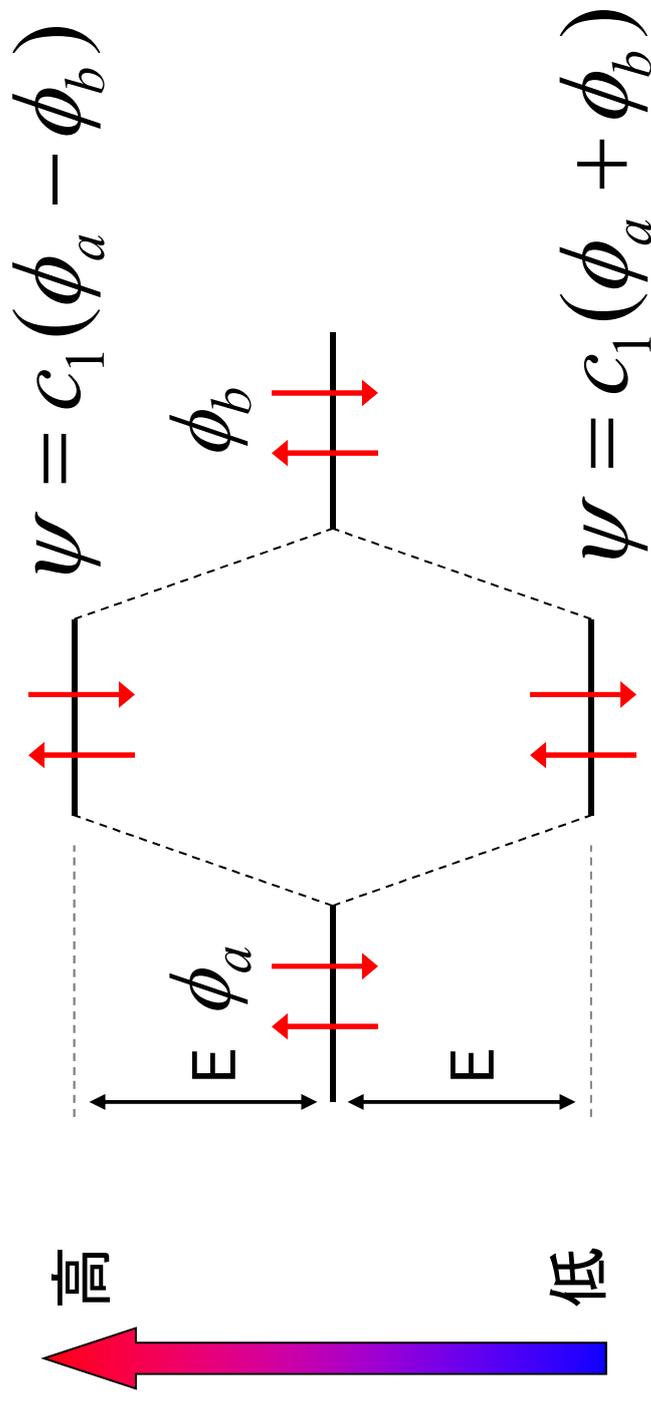


同符号だと安定化 \Rightarrow 結合性軌道

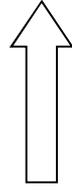
逆符号だと不安定化 \Rightarrow 反結合性軌道

Heの場合

エネルギーは？



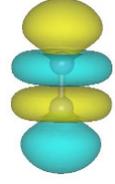
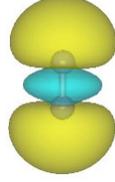
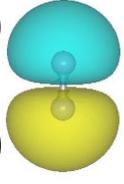
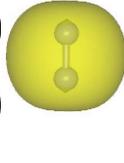
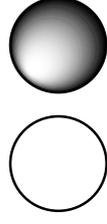
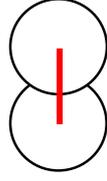
安定化は得られない



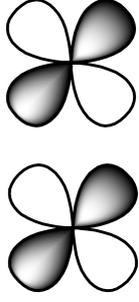
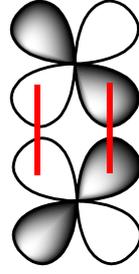
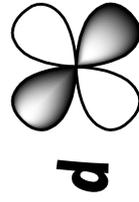
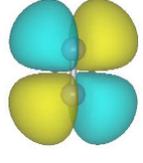
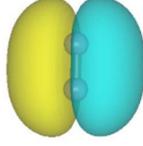
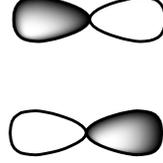
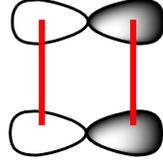
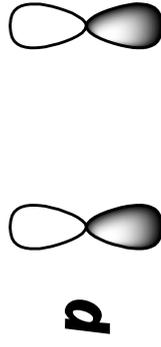
結合を作らない

共有結合いろいろ

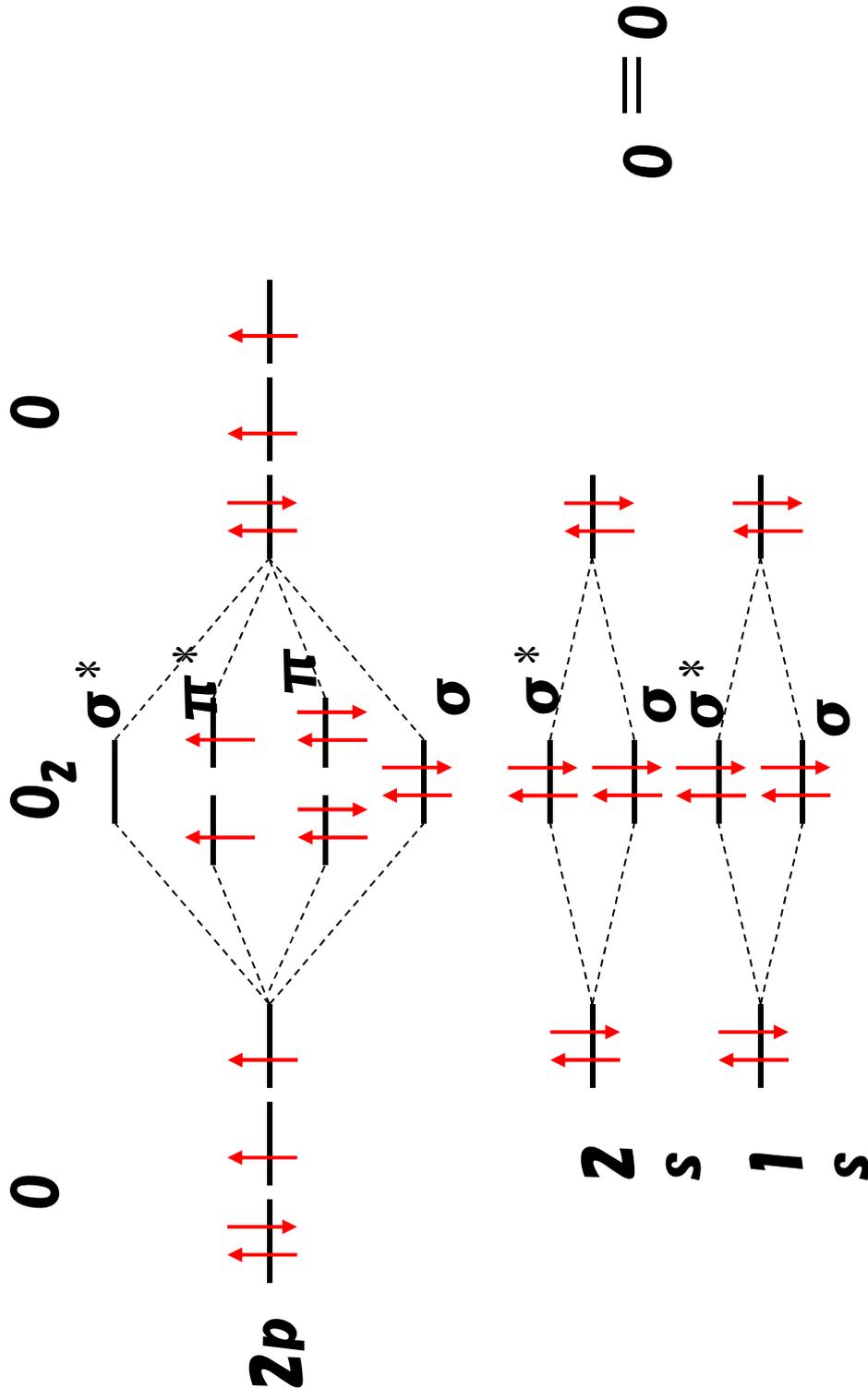
σ (シグマ)結合 結合性軌道 反結合性軌道(*)



π (パイ)結合



O₂分子の場合

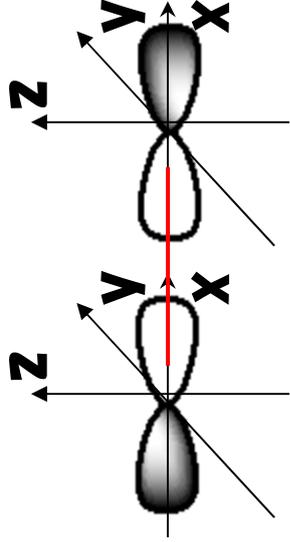


結合次数: $\{ (\text{結合性軌道に入っている電子の数}) - (\text{反結合性軌道に入っている電子の数}) \} \div 2$

なぜ σ 結合1つで π 結合2つ?

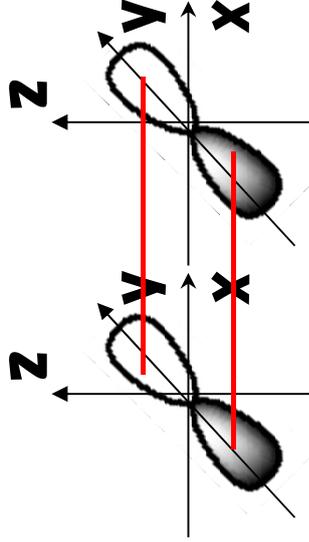
xが結合方向だと仮定すると

$p_x - p_x$



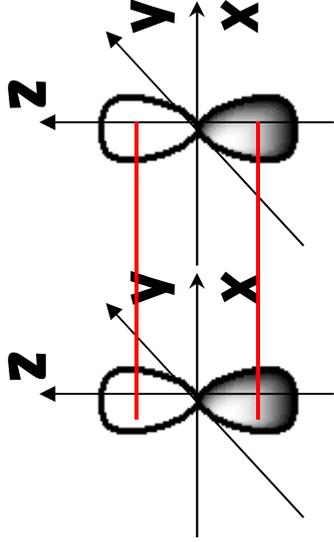
σ 結合

$p_y - p_y$



π 結合

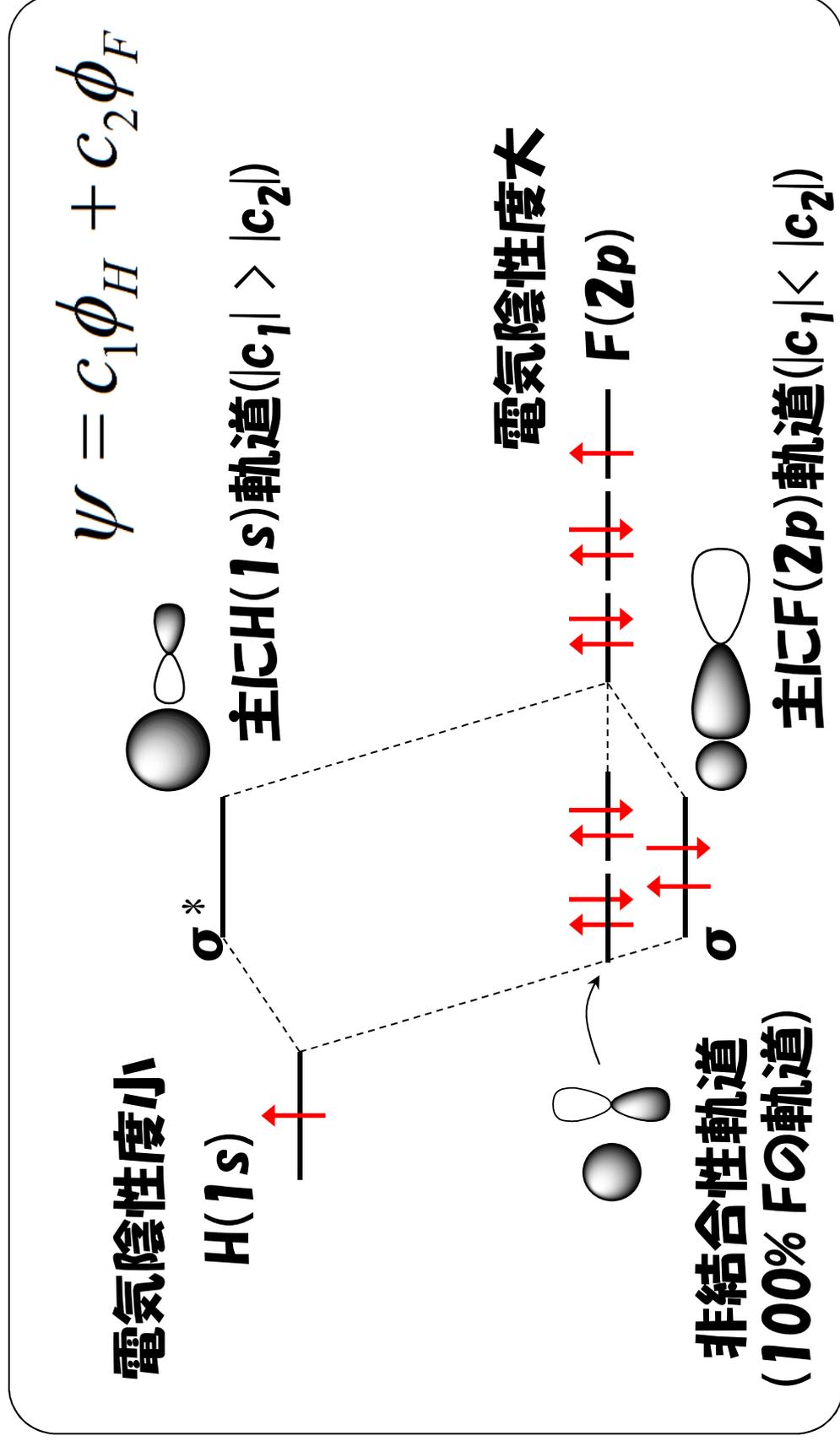
$p_z - p_z$



π 結合

異種原子同士の結合

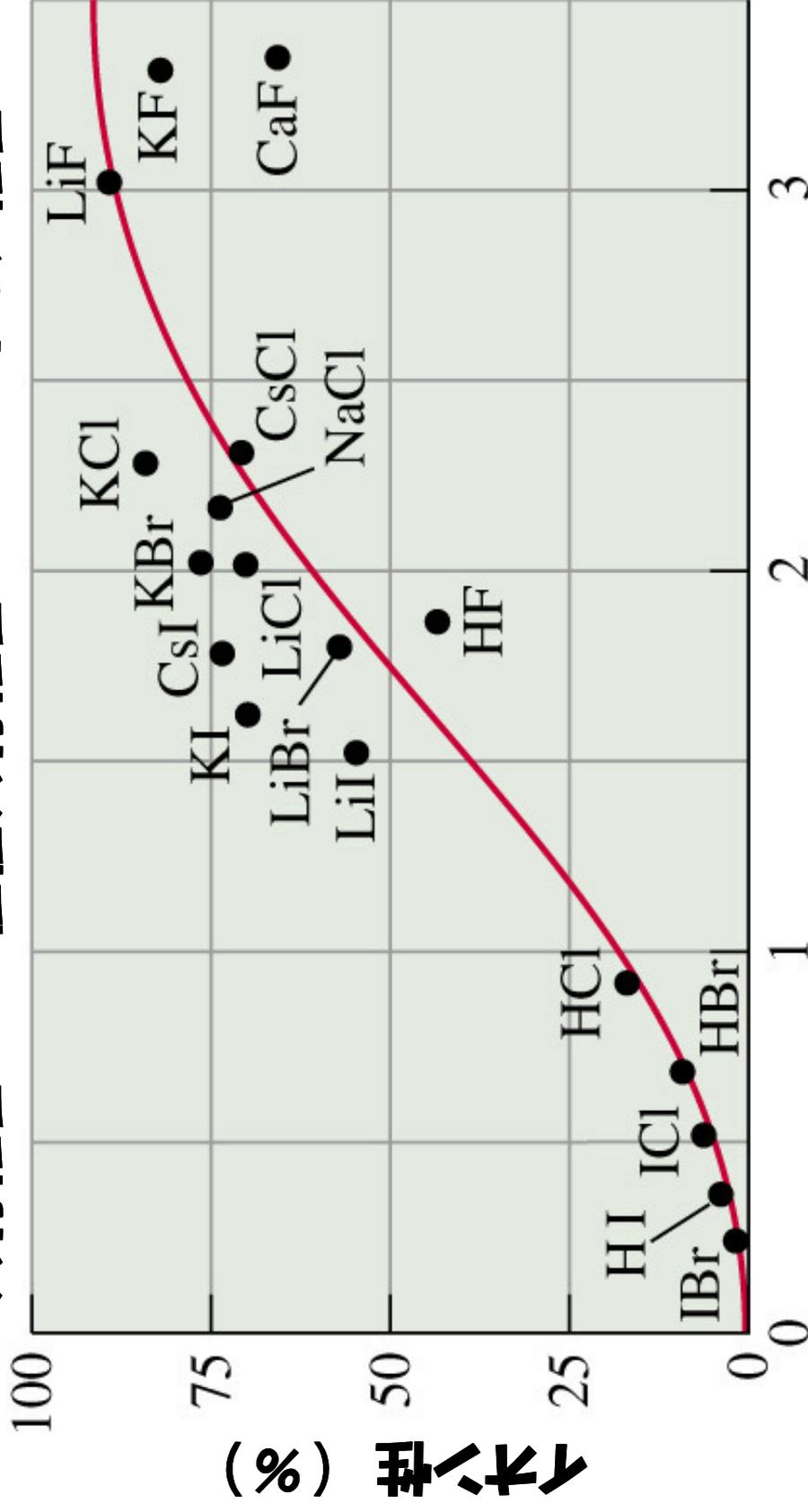
例: HFの場合



HF結合はイオン結合的(H^+F^-)

電気陰性度の差と結合のイオン性

共有結合 極性共有結合 イオン結合



3つ以上の原子からなる結合

メタン

エチレン

アセチレン

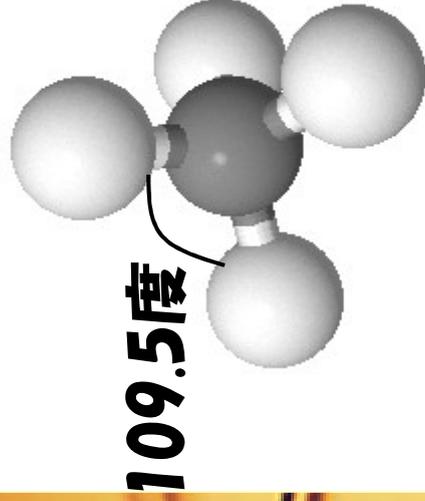
sp^3 混成軌道

sp^2 混成軌道

sp 混成軌道

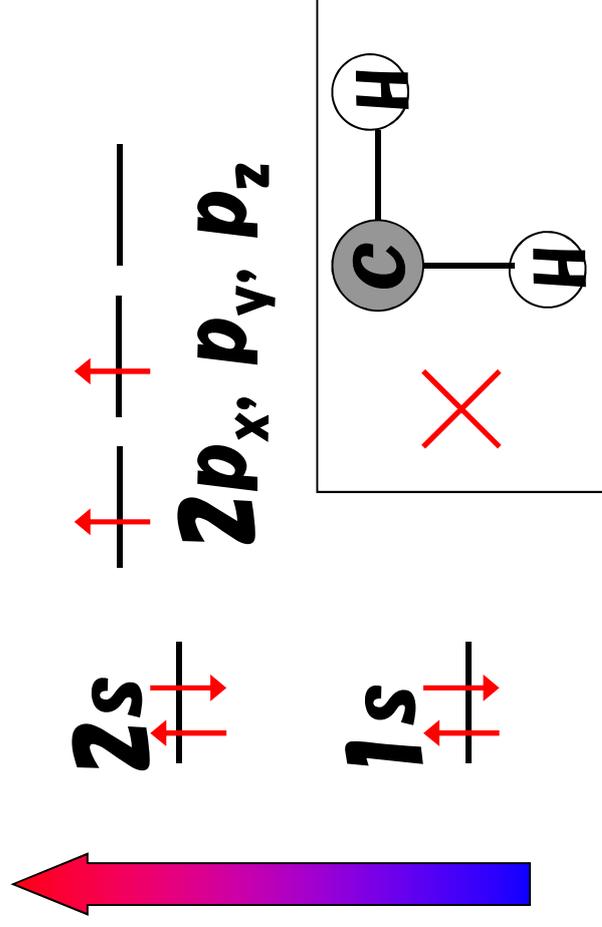
混成軌道

メタン(CH₄)



正四面体型構造

炭素の原子軌道

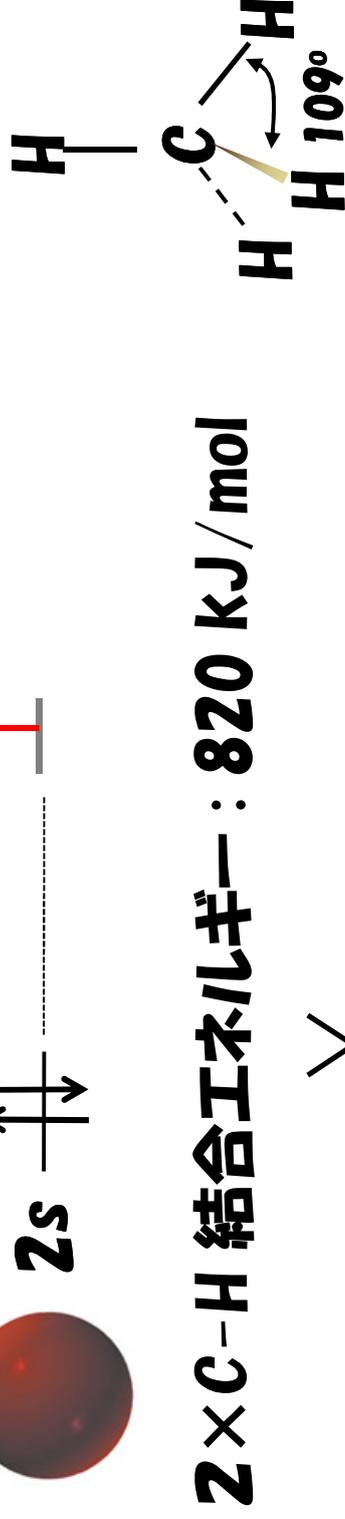
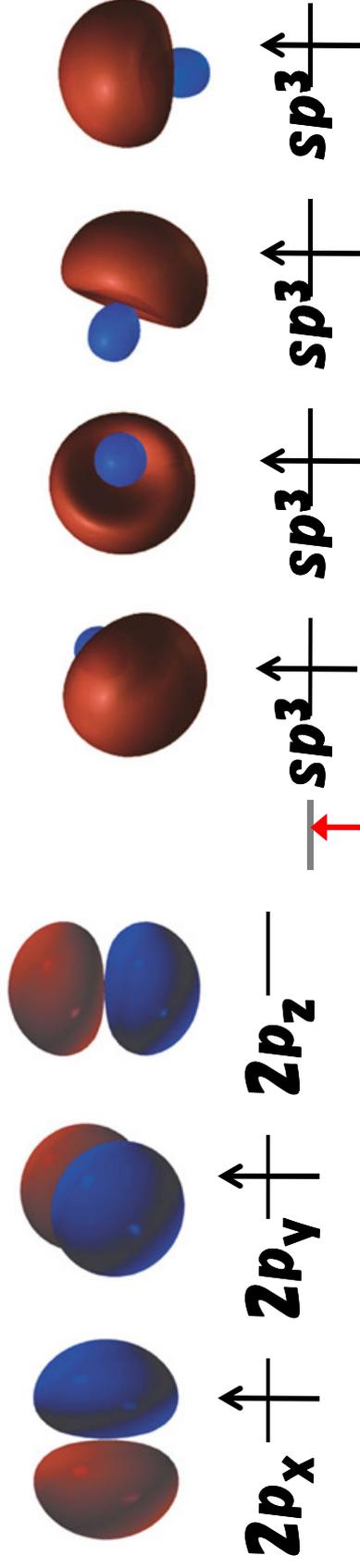


問題点

- ・ 不対電子は二つ ⇒ 4本の結合をつくれぬ
- ・ 結合角(109.5度)を説明できない

sp³ 混成軌道 (sp³ hybrid orbitals)

メタン (CH₄) は正四面体



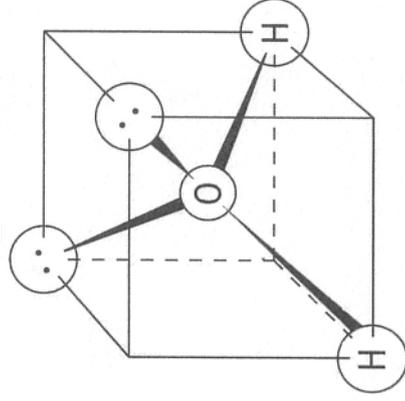
昇位エネルギー : 714 kJ/mol

4個のsp³ 4軌道がHの4個の1s軌道と結合し、4個のσ結合が生成(単結合)。

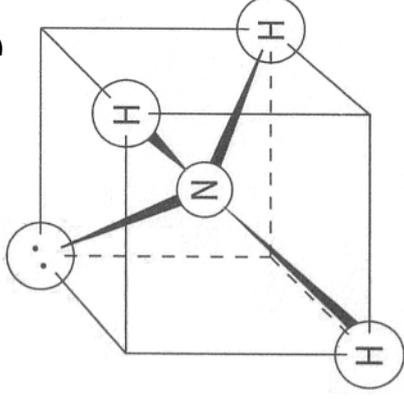
sp^3 混成軌道 (sp^3 hybrid orbitals)

その他の分子

水(H_2O)



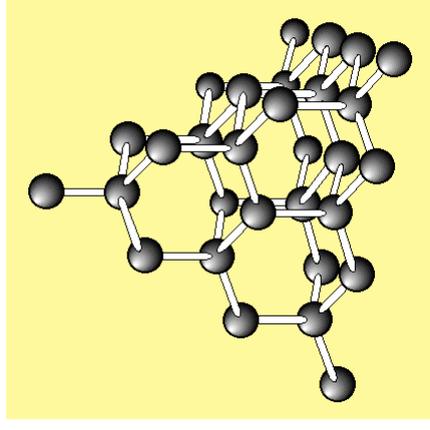
アンモニア(NH_3)



シリコン(S)

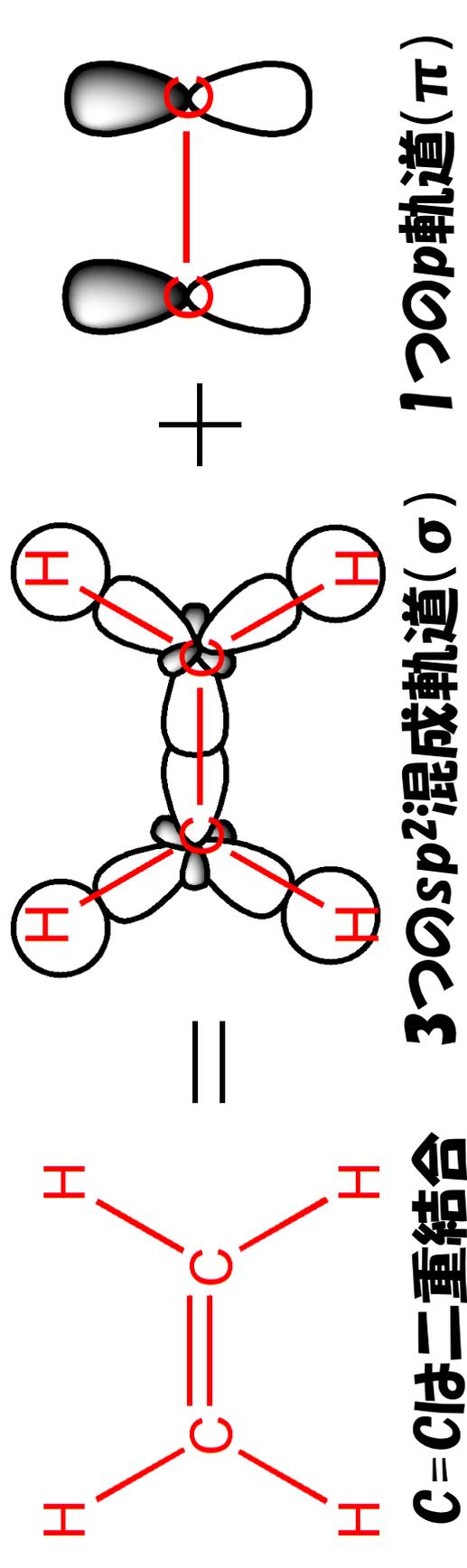
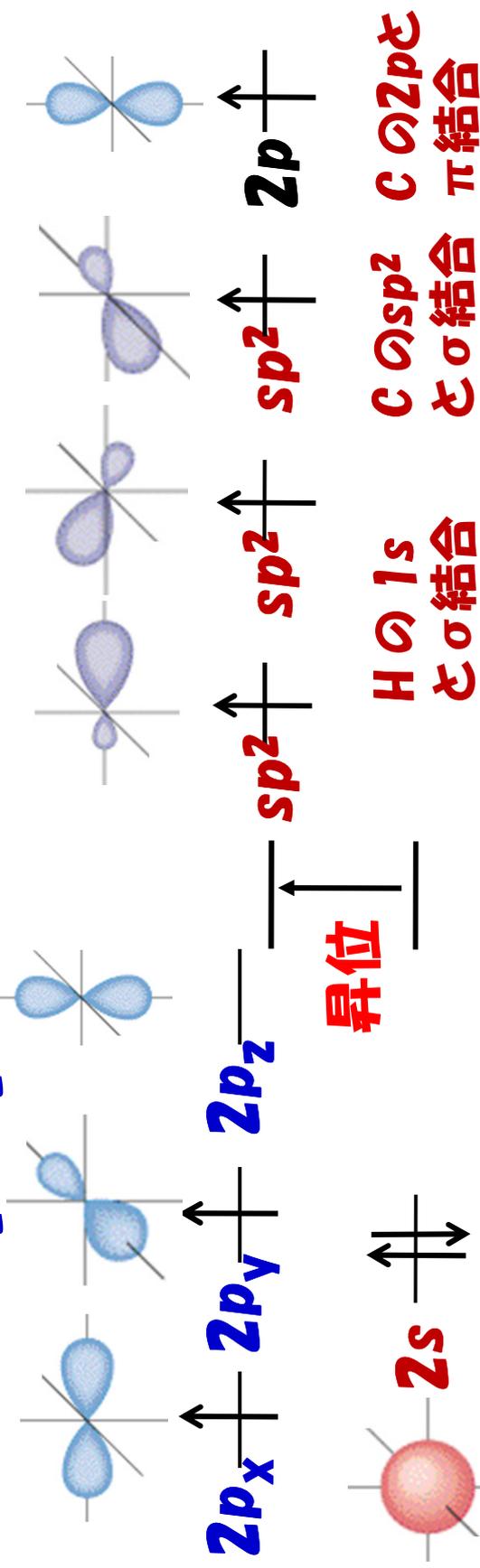


ダイヤモンド(C)



sp² 混成軌道 (sp² hybrid orbitals)

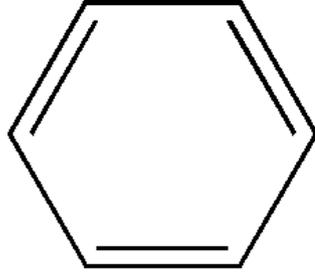
エチレン (CH₂=CH₂) は平面構造で結合角120度



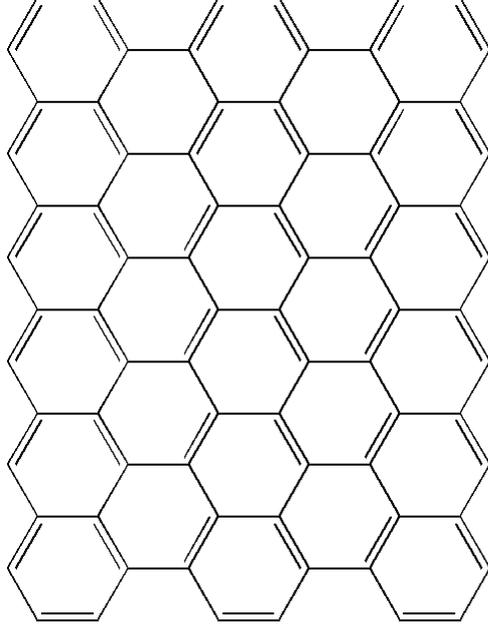
sp^2 混成軌道 (sp^2 hybrid orbitals)

その他の分子

ベンゼン

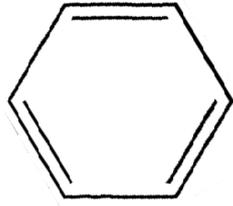
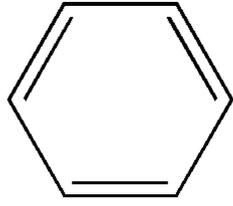


グラファイト

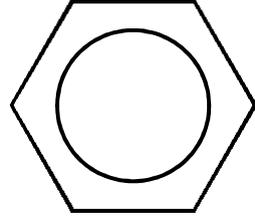


ベンゼンの共鳴安定化

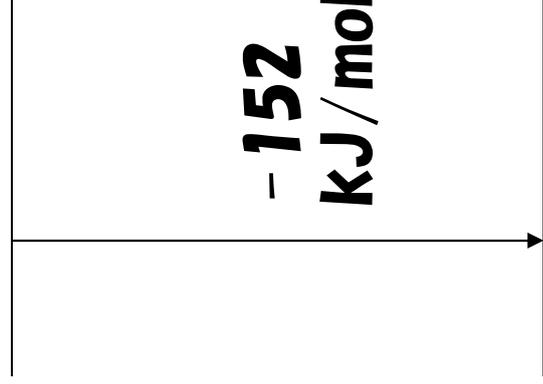
ベンゼン



ケクレ構造

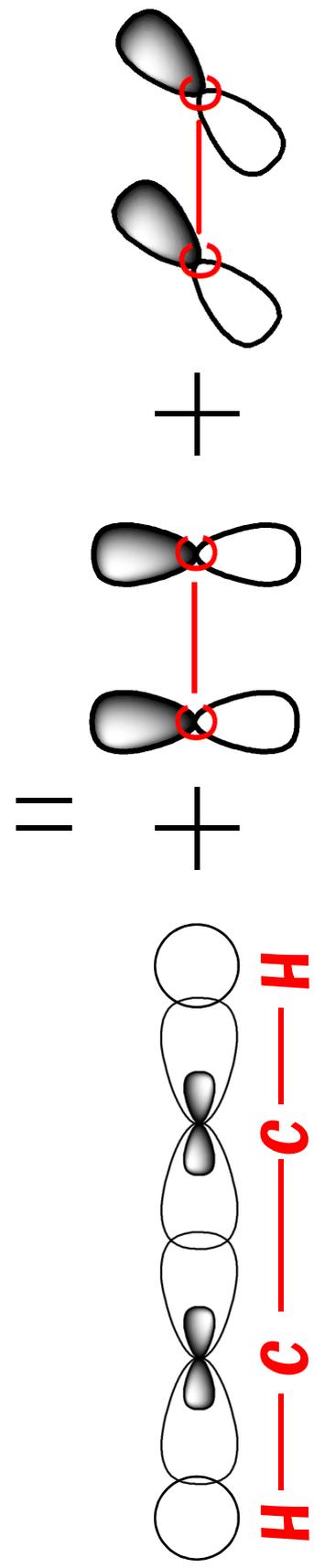
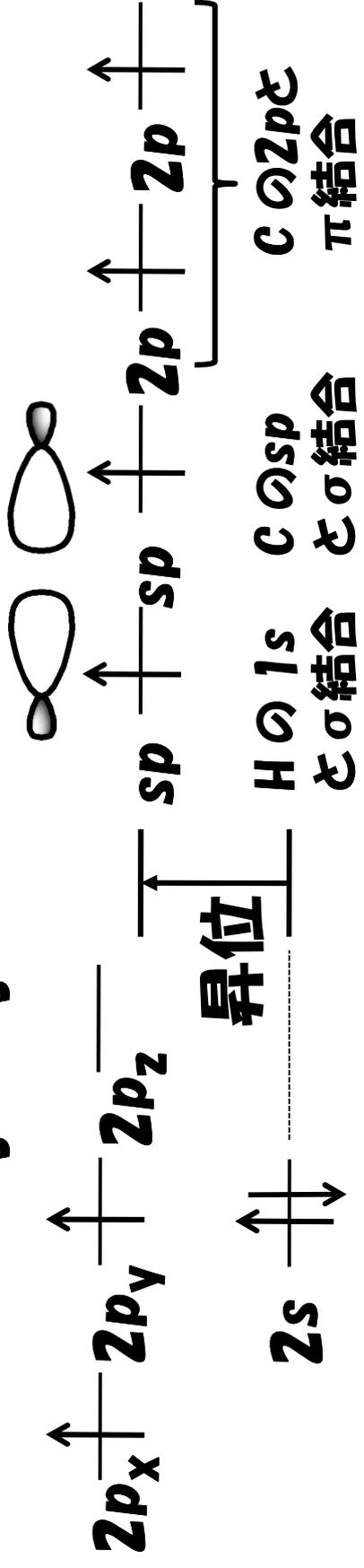


-152
kJ/mol



sp 混成軌道 (sp hybrid orbitals)

アセチレン ($\text{CH}_3 \equiv \text{CH}_3$) は直線構造



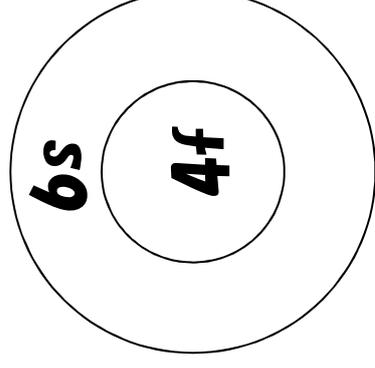
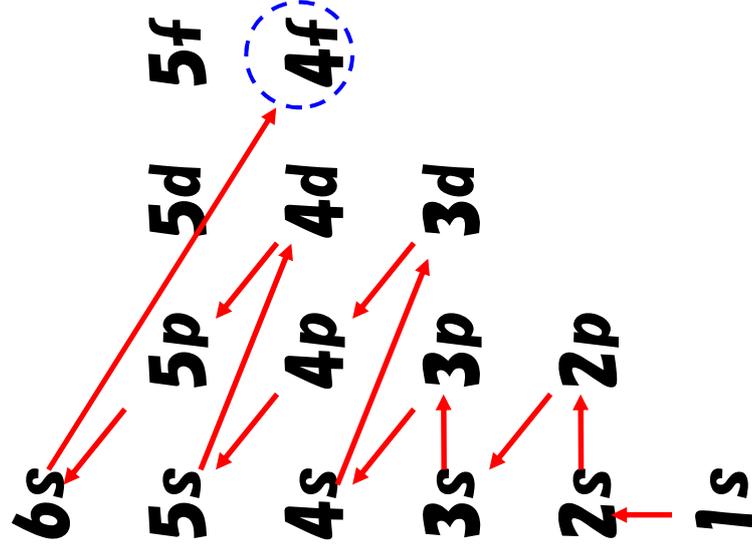
二つのsp混成軌道 (σ)

p軌道 (π)

p軌道 (π)

f軌道は結合に関与しない

ランタノイド(希土類) = 4f電子が価電子



4f軌道より外側に5p軌道や6s軌道があるため、4f軌道は遮蔽をあまり受けず縮んでいる。



結合に関与しない