

大阪大学 化学概論 Iゼメスター、水曜2限 共C101,  
最初の講義 4月11日(水)、人数67名、歯学部1年生  
2限目午前10時30分から12時00分まで

第一回 4月11日(水)

教員 藤原敏道 蛋白質研究所2F 内線8598 tfjwr@protein.osaka-u.ac.jp  
准教授

分析化学

無機化学

有機化学

生化学などの基礎としての

物理化学とは

物理化学(物性(熱力学)、化学反応、分子構造)

この基礎分子構造論, 初等量子化学、分子量子力学入門、(量子力学の化学への応用)

分子の構造を理解すること。

分子構造を基本にして微視的な分子や巨視的な物質の性質や反応性を理解できる。

この講義、および発展として得られること

分子構造の研究: 微視的なものの性質 (Å, nm): 量子化学、分光学

分子から巨視的な物性量(圧力、温度、粘性、分極率、磁化率、弾性)を理解する: 統計力学

高分子の強さ、熱安定性、溶解度

分子から化学反応を理解する(遷移状態、中間体の構造などから)。

分子運動論、速度論、分子動力学、量子化学

構造生物学

生体分子の構造から、生物の機能を理解する

化学エネルギーから力学的エネルギーへの変換(筋肉)

光のエネルギーから化学エネルギーへの変換(光合成)、光合成の反応中心

免疫反応の理解、分子の認識、AIDS酵素の阻害剤、血圧の昇降: 医学への応用

これらのことを工学的に利用する(効率を上げる、生体に作用する化学物質、分子)

高温での酵素反応

教科書

フレッシュマンのための化学結合

M.J.Winter 著、西本吉助 訳

#### 参考書

化学結合の基礎

松林 玄悦 (著)

価格： ¥2,500

単行本 - 216 p / 第 2 版 (1999/03/01)

三共出版 ; ISBN: 4782703996 ; サイズ(cm): 21 x 15

アトキンス 物理化学 (第 6 版) 東京化学同人 千原秀昭、中村恒男訳  
上 5400 円

P. W. Atkins, Physical Chemistry (5th Edition)

Oxford University Press, 約 8000 円

教科書に準拠して進める、基礎的な概念の理解、量子、軌道、エネルギー準位、光子

参考書、バーロー、ムーア、カステラン、アルバーティ、坪村、岩波書店の物理化学など  
量子力学 (厳密な内容、数学的)、化学結合論

#### 古代の原子論

デモクリトス、ギリシャ

ルクレチウス、ローマ

物質の単位、絶えず運動している、唯物論、not 観念論

17 世紀 ドルトン原子仮説

#### 19 世紀末の発見

X 線 熱電子をWなどに衝突させる

電磁波  $ca. 1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$

放射線 放射性物質から放出される (ウラン, ラジウムの化合物)

$\alpha$  線 He 核の粒子線 正電荷, 質量電子の約 7000 倍

$\beta$  線 電子線 負電荷

$\gamma$  線 電磁波  $1\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$

電場磁場に対する応答  $\alpha$  と  $\beta$  線は互いに逆に曲がる

## 1.2 ラザフォードの実験

原子核による散乱

図 1.1-1.3 の説明

## 1.3 ボーアの原子模型

図 1.4 水素原子模型

水素は単純、電子と原子核、相互作用は電子と原子核のみ

1. 電子は核の周りに円軌道を描く

2. 遠心力=クーロン力より

$$m v^2 / r = e^2 / (4 \pi \epsilon_0 r^2)$$

$$r = e^2 / (4 \pi \epsilon_0 m v^2)$$

3. エネルギーは量子化されている、角運動量、半径も (不連続性: 革命的概念)

エネルギーは 1.4 式、半径は 1.2 式、角運動量は  $mvr = n \hbar$  これらは等価

半径がわかる。53pm=0.053nm=0.53Å 覚える

C-C 距離 0.15nm

図 1.6 の説明と表 1.1

式 1.4 と図 1.7 の説明, n=1,2,3... 主量子数、エネルギーを決める

通常は n=1 にある

エネルギー準位とエネルギー準位図

## 1.4 水素原子のスペクトル

ボーア原子モデル: 理論は実験を説明、予測できる。

吸収スペクトル、基底状態から光エネルギーの吸収

光のエネルギー: 光子のエネルギー=遷移に関係したエネルギー準位差

遷移とは、状態間の変化、状態は n で決まる

光子のエネルギー  $\Delta E = h \nu$ 、 $\nu$  はニュー、振動数 Hz

高い温度での原子の発光

発光スペクトル

イオン化エネルギー: 原子を平衡位置から無限遠に移動するときのエネルギー

励起について

表 1-2 について  
リュドベルグの式の実例  
ゼーマン効果、NMR

### 1.5 粒子なのか波なのか

電子や素粒子、光子は、波としての性質と粒子としての性質がある  
古典力学とは違う

光の波動性 波として： 干渉縞が見える，  
光の粒子性 ， コンプトン効果

電磁波 (X-ray) が粒子 (電子) によって散乱されると波長がわずかに  
長くなる。

光の運動量を  $p = h\nu / c$  として、運動量保存則とエネルギー保存則で説明  
ができる。

粒子の力学で説明できる。

光電効果

入射する光の強度によらない(光子の数によらない，  $\nu$  による)

光はエネルギー  $h\nu$  を持った粒子と仮定して (光量子仮説)、この式が説明  
できる。

粒子の波動性

電子の粒子性：霧箱で軌跡を追える。陰極線管で飛ばせる。数えられる。エチレンH:

C::C:H

電子線回折，中性子線回折で波動性がわかる

ドブロイ波長 (1.11)式

すべてのものには波長がある。 ド・ブロイ波は巨視的には無視できる。

ボールの実例

### 1.6 軌道からオービタルへ

uncertainty principle

位置と速度を同時に決められない。古典論とは違う

(1.12)式、観測が結果に影響を与える

$$\Delta y \Delta p \geq h/4\pi$$

特定の二つの物理量を同時に正確には決められない。観測の問題  
不確定なのが本質的で、測定誤差ではない。

電子の存在場所は、確率としてなら求められる。

図 1. 10 の例、Contour representation と boundary representation

### 1.7 エネルギーの量子化とオービタル

なぜ量子化が生じるのか

波動力学、量子力学による。シュレジンガー方程式：

(量子力学の反対語は古典力学)

波動方程式なので、境界条件を課すと離散化する、

本質的なのは波動方程式の解、波動関数であって、運動量、位置、エネルギーではない。

量子論で扱う状態＝波動関数、状態ベクトル

ある系での、ある境界条件の下での波動関数は、量子数の組(n,l,m)で指定できる

表 1. 3            3つの量子数

n : 主量子数、サイズを決める、水素原子ではエネルギーはnだけによる

1からはじまる整数

l : 方位量子数、形を決める

0 から n-1 までの整数

m : 磁気量子数、配向をきめる

-1 から +1 までの整数

表 1.4 を参照

問題 水素原子の n=1 の直径を、m、nm、 $\mu\text{m}$ 、 $\text{\AA}$ の単位で示せ。

問題 水素原子の直径は、ヒト、大腸菌の大きさのおよそ何分の1か。

問題  $\nu=300\text{MHz}$ の波長 $\lambda$ はいくつか、波数 $\text{m}^{-1}$ はいくつか

問題 水素原子が与えるバルマー系列の線スペクトルを図で示せ。

ただし横軸は波数

問題 電子のドブロイ波長を  $1 \text{\AA}$ にするためには、電子を時速  
いくつまで加速する必要があるか。(この問題は出していない)

### 1.8 オービタルに名前を付ける

### 1.9 水素の 1s 原子軌道

波動関数

$\psi_{1s}$ =(1.14)式の形

等方的、向きによらない、半径だけによる

$\psi^2$  が電子の密度：存在確率を表す。

したがって、すべての空間について積分すると 1

ある場所での確率

動径分布関数：ある半径で見いだす確率、

つまりある半径の球面で見いだす確率

直交座標から球面座標へ

x,y,z から r,  $\theta$ ,  $\phi$  : 極角 0 から  $\pi$ 、方位角 0 から  $2\pi$

$x=r\cos\theta\cos\phi$

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

$z=r\sin\theta$

球の体積  $V=\int_0^{2\pi}\int_0^\pi\int_0^r r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\phi$

$=\int_0^{2\pi}\int_0^\pi 4\pi r^2\sin\theta\,d\theta\,d\phi$

$\sin\theta$  は  $\phi$  でできる円周が  $\theta$  に依存すること

つまり

$4\pi r^2\psi^2$  が動径分布関数

これの極大がボーアの水素原子半径

微分で導く

1.10  $1s$  以外の  $s$  軌道

$s$  軌道はすべて等方的、

室温では、 $kT=1.34\times 10^{-23}\times 300\text{K}=4.0\times 10^{-21}\text{J}$

これは、 $E_2-E_1=16\times 10^{-19}\text{J}$  より十分小さいので、室温では最低エネルギー準位にある

p.7 の表 1.1 参照

$n$  の増加とともに、半径が大きくなる、節 node ができる。図 1.15

$ns$  軌道には、 $n-1$  個の節がある。

1.11 水素の  $p$  原子軌道

異方的な電子密度分布

$n=2$  の時、 $2p_1, 2p_0, 2p_{-1}$  の波動関数が、シュレジンガー方程式の解。

$m=-1, 1$  は、回転の向きが違う。

例えば、 $2p = R + iI, 2p_{-1} = R + (-i)I$

(1.19-20)式に関して

図 1.20 を、覚える

$m$  は  $z$  軸についての回転、角運動量に関係があるので。 $m=0$  では、 $z$  軸についての角運動量は小さい。

//////////

宿題レポート

A4 の紙に、科目名、提出日付、学科、名前、学籍番号を記入して、次回の授業終了時に提出

1.(1)主量子数が 4 の軌道はいくつあるか。

(2)上記の軌道について、 $n, l, m_l$ を指定せよ。

2.  $1s$  軌道 ((1.13)式) の動径分布関数の極大値がボーア半径と一致することを証明せよ。

3. 水素原子ではエネルギーが離散的な値しか取らないのは、どのように説明できるか。

4. (1) 電子を波と見なす必要があるのは、どのような現象か。

(2) 電子を粒子と見なす必要があるのは、どのような現象か。

5. 不確定性原理は、古典的な力学と矛盾するかどうかを述べよ。

6. 電子と陽子では、どちらが波としての性質が顕著に現れるか。理由とともに答えよ。

回折現象について説明する

3. p18 の説明を参照

//////////

1.12 波動関数の符号と印影づけ

符号は、存在確率には関係しない。

二つの波動関数を重ねるときには重要。図 1.21

### 1.13 水素の d 原子軌道

$l=2$  では、5つの原子軌道がある。

$m=-2,2$  より、 $dx^2-y^2$ ,  $dxy$

$m=-1,1$  より、 $dxz$ ,  $dyz$

$m=0$  より、 $dz^2$

図 1.23

s 軌道：点対称性がある、p 軌道：軸対称性がある、d 軌道：面对称性がある

3df とすると  $f=0$  となる所に電子密度は零

### 1.14 軌道の占有数

各軌道には 2 つまで電子を入れることができる

一つは  $m_s=1/2$ , もう一つは  $m_s=-1/2$ ,  $m_s$ : スピン磁気量子数

角運動量と  $m_s$  が関係するので、スピンの名前がある

軌道角運動量ではなく、電子固有の角運動量

従って、電子は  $n, l, m_l, m_s$  で決まる

### 1.15 $He^+$ と $Li^{2+}$ の波動関数

$H^+$  と同様 1 電子原子だが、核電荷が異なる。

クーロン引力により、原子番号の増加とともに原子半径は小さくなる。

原子核の質量の増加は、意味がない。原子番号が増加しても、サイズは小さくなっている

### 1.16 多電子原子についての組み立ての原理

多電子原子では複雑になる。

電子が増えると、相互作用が複雑になる。

1 電子原子、変数 3 ( $x, y, z$ )、1 つの核と電子間引力項

$n$  電子原子、変数  $3n$ 、 $n$  個の引力項、 $n(n-1)/2$  個の電子間斥力項

しかし、水素原子についての軌道は、多電子原子にも近似的に当てはまる

He 原子：2 電子をもつ

最初の電子は 1s 軌道に入る、二つ目も 1s、ただしスピンは反平行、 $m_s=1/2$  と  $-1/2$

パウリの排他原理、4つの量子数が同じ値を持つことはない

リチウムでは、第三番目の電子は 2s 軌道に入る  
一般的には（例外もある） $n$  が小さい方がエネルギーが小さい  
同じ  $n$  では、 $l$  が小さい方がエネルギーが小さい

縮重した軌道に電子が入る場合、なるべく多くの電子が同じ  $m_s$  になるように入る（参照 1.18 節）

Be では、 $1s^2, 2s^2$ 、上付は電子の数を表す

### 1.17 遮蔽効果

外側にある電子へ及ぼす核電荷の効果は、内側にある電子によって遮蔽されている  
 $2p$  と  $2s$  では、 $2p$  の方がより外側にあり、遮蔽される程度は大きい（遮蔽定数）

有効電荷 =  $Z - \text{遮蔽定数}$  式 1.22

### 1.18 フントの最大多重度則

図 1.30 では、電子配置が a の用になるのが、もっとも安定

### 1.19 有効核電荷の計算

スレーターの規則は省略

表 1.6 と 7 : 各軌道によって有効電荷はことなる。

1.16 でのべた一般則が当てはまる。遮蔽効果は電子間の反発による

### 1.20 電子構造と周期表

3d 軌道への電子の充填などでは、1.16 の規則に反する例外がある  
K では、3d 軌道に入らない

原子の周期性は、最外殻の電子配置が似ていることによる

ハロゲンの例

## 1.21

ルイスの式もその周期性を反映している (1.21 節)

原子価電子：最外殻にある原子軌道に収容されている電子

内殻電子：内殻にある電子

## 2 章. ルイスの電子式

### 2.1 共有結合とイオン式

共有結合：電子対を共有する結合  $\text{H}\cdot\text{H}$

イオン結合：正と負イオン間の静電気力による結合、 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

### 2.2 $\text{H}_2$ についてのルイス式

図 2.1 の水素分子内での相互作用

電子対を媒介にした結合

### 2.3 オクテット則と 2 原子分子

化合物には原子の最外殻電子の数が 8 個ある

すべての原子価軌道が占有すると安定する

$\text{F}-\text{F}$  の例

孤立電子対を計 6 個持つ、

孤立電子対間の反発で  $\text{F}-\text{F}$  の結合は安定ではない

酸素では、 $\text{O}_2$  がオクテット構造を取るためには 2 対の電子を共有する

窒素では、 $\text{N}_2$  では 3 対の電子を共有する

結合次数

$\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}^+$ でも成り立つ、 $\text{CN}^-$ と  $\text{NO}^+$ はイオン

### 2.4 極性結合とイオン結合

電気陰性度：原子が電子を引きつける度合い。

周期表で左下ほど小さくなる。陽性になる

$\text{Li F}$  では、 $\text{F}$  が電気陰性度が大きい

電子移動に要するエネルギー

イオン化エネルギー

$A(g) \rightarrow A(g)^+ + e^-$  で必要なエネルギー

電子親和力

$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$  で放出されるエネルギー

電子による静電気力は、電子移動に要するエネルギーより大きい

極性がある CO や H<sub>2</sub>O の例

同種 2 原子分子は極性がない

## 2.5 オクテット則と多原子分子

分子構造がわかっていると、ルイス式のオクテット則で説明できる

CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> の例 (図 2.2)

NH<sub>3</sub> には孤立電子対がある

構造式：共有電子対を一で表した、孤立電子対は：

電子欠損分子がある

BF<sub>3</sub> では、6 電子配置を取る

P では 8 電子以上の配置を取る, PF<sub>5</sub>

## 2.6

電子対が他の分子から供与されることがある。

供与結合

NH<sub>3</sub> と BF<sub>3</sub> について

ルイス塩基：電子対を供給するもの、OH<sup>-</sup>は、酸素の電子対を供与する

ルイス酸：電子対を受け取るもの、H<sup>+</sup>は、水素が電子対を受ける。

酸塩基の一般的な概念、

ブレンステッド酸・塩基、酸：プロトン (H<sup>+</sup>) 供与体、塩基：プロトン受容体

## 2.7 共鳴構造

二つの構造が化合物の構造に寄与しているとき。

実体として二つの構造があるのではなく、二つの構造の混成体として一つの構造がある。  
ルイス式では表せない。

ベンゼンの例、

両矢印線で表す。二つの矢印で表すのではない。

## 宿題レポート

A4 の紙に、科目名、提出日付、学科、名前、学籍番号を記入して、次回の授業終了時に提出

問題 1. 元素表にある同一周期の元素に関しては、原子番号とともに原子半径は小さくなる傾向がある。

なぜだろうか答えよ。

問題 2. 炭素原子の中で、エネルギーがもっとも高い状態にある 2 つの電子について量子数 ( $n, l, m_l, m_s$ ) を指定せよ。

その時、フントの最大多重度則をどのように考慮したかを述べよ。

問題 3. a) 水素原子の電子状態のエネルギーはどの量子数によって決まるか。

b) 多電子原子ではどの量子数によって決まるか。また、その理由を述べよ。

問題 4. 多電子原子では、有効核電荷は内殻にある電子に関するものの方が、外殻にある電子に関するものより大きい。どのような理由によるのかを述べよ。

問題 5. HF と HBr ではいずれがイオン結合性が強いのか。理由とともに答えよ。

問題 6. 教科書図 2. 2 にならってアセチレン分子を、ルイス式で書き、オクテット則が成り立っていることを示せ。

## ヒント

問 1. 原子番号とともに陽電荷がふえるので

問 2. 高いエネルギーを聞いているのではない、p.32

問 3. b)  $n$  と  $l$ 、 $m_l$  はマイナーな効果 p30, p66 図 3.21

## 3 章

### 3. 1 ルイス式の問題点

例：酸素分子が常磁性を持つことを説明できない。

電子スピンは平行なはず。

### 3. 2 もっとも簡単な 2 原子分子：H<sub>2</sub><sup>+</sup>

結合次数は 0.5、弱い結合

H<sub>2</sub><sup>+</sup>は、H<sub>2</sub> に比べて結合長が長く、結合エネルギーも低い（結合による安定化の度合い）

H<sub>2</sub><sup>+</sup>では、MO : molecular orbital を作る

2つの 1s-AO から 2つの MO ができる。

安定な MO 軌道は結合軸について、円柱対称性がある

図 3. 1 や 3. 2 の表示

### 3. 3 波の干渉

波（波動関数）は、重ね合って強まったり、弱まったりする。

回折現象でも生じる

in-phase では強まる、out-of-phase では弱まる

### 3. 4 1s-AO の同位相相互作用

1sAO の同位相重ね合わせがあると原子間で電子密度が増す。結合が強まる。

結合性の MO

波動関数の線形結合：LCAO で MO を表す

円柱対称性を持つもの  $\sigma$ -MO、 $\sigma$  軌道

### 3. 5 規格化定数

MO の自乗積分が 1 になるように調整する因子

MO の自乗は存在確率を表すことからの要請

### 3. 6 1s-AO の逆位相相互作用

図 3. 5

結合領域に電子密度が減少して反発する：不安定化する

反結合性 MO (antibonding MO)

$\sigma^*$ -MO、 $\sigma^*$  軌道

図 3. 7 中央に節面 node がある

### 3. 7 H<sub>2</sub><sup>+</sup> のエネルギー準位図

図 3. 8

$\Delta E$  : 結合エネルギー、結合による安定化エネルギー

結合性の軌道に一つ入ると次数は 0.5

### 3. 8 H<sub>2</sub> のエネルギー準位図

エネルギーの低いものから軌道に電子が入る

H<sub>2</sub> は反磁性、磁性がほとんどない。電子対で磁性は消える

H<sub>2</sub><sup>+</sup> は常磁性、磁石としての性質がある。電子スピンによる

### 3. 9 H<sub>2</sub><sup>-</sup> のエネルギー準位図、

反結合性軌道にも電子が入るので、結合磁性は 0.5

### 3. 1 0 He<sub>2</sub> のエネルギー準位図

結合性電子による安定化と反結合性電子による不安定化が相殺して  
He<sub>2</sub> は安定に存在しない。結合次数 0

### 3. 1 1 p-AO の重なり

z 軸を結合方向に取る。

p<sub>z</sub>-AO の重なり

その MO は円柱対称性、円柱状の「回転対称性」を持っている  
つまり、 $\sigma$  軌道

同位相：結合性  $\sigma$  と逆位相：反結合性  $\sigma^*$  の 2 つの軌道ができる。

図 3.12

p<sub>x</sub>-AO および p<sub>y</sub>-AO の重なり

側面で重なる： $\pi$  軌道、結合軸に 180 度回転で逆符号で重なる

図 3.13

$\pi$  と  $\pi^*$ 、図 3.14

2 原子の p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> から 4 つの  $\pi$  軌道ができる、二つの  $\pi$  軌道は 90 度回転で重なる

$\pi$  軌道の重なりは、 $\sigma$  軌道より小さいので安定化エネルギーは低い、図 3.15

2s のエネルギーは、2p より安定、(遮蔽の違い)

よって

$\sigma s^*$  は  $\sigma p$  より低い、図 3.15 の破線に注意

$\pi$  と  $\pi^*$  は縮重、縮退 degenerate している

### 3. 1 2 どの AO が重なるか

図 3.17 重なりによって、結合性軌道ができ安定化する

図 3.18 重なりによって、安定化しない

つまり図 3.17 のように重なる

### 3. 1 3 等核 2 原子分子

Li-Ne では、He, H に比べて核電荷が大きく 1s 軌道は小さい

よって 1s 軌道の重なりは無視できる。結合に関与しない

### Ne<sub>2</sub> のエネルギー準位

図 3. 19、反結合性軌道にも入るので、安定に存在しな  
つまり、単原子分子である

(ファンデルワールス相互作用：共有結合より弱い分子間結合、100 分の 1)

### F<sub>2</sub> のエネルギー準位図

図 3.20 と 3.12 式

一重結合

### O<sub>2</sub> のエネルギー準位図

$\pi^*$  HOMO : Highest occupied molecular orbital

$\sigma^*$  LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital: 化学反応で重要な概念

図 3.21 :  $\pi^*$  に二つの不対電子がることビラジカル、ルイス式では説明できない

O<sub>2</sub> の常磁性をよく説明できる。

O<sub>2</sub> は F<sub>2</sub> よりも結合性が強いこと：結合次数から説明できる

O<sub>2</sub> 結合長 120.1pm, 493kJ/mol

O<sub>2</sub><sup>+</sup> 結合長 111.5pm, 643kJ/mol

より安定であることは結合次数から説明できる

### N<sub>2</sub> のエネルギー準位図

AO 間ではなく、MO 間でも相互作用する

図 3.22  $\sigma_p$  と  $\sigma_s$  の相互作用

図 3.23 反結合性軌道間の相互作用がある

そのため  $\pi$  軌道が  $\sigma$  軌道より安定になる、図 3.24

### C<sub>2</sub> のエネルギー準位図

炭素は 4 つの価電子を持つ [He]2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>

結合次数は 2、二つの  $\pi$  軌道による安定化

### B<sub>2</sub> のエネルギー準位

不対電子がある  $\pi$  軌道による安定化

### Be<sub>2</sub> の化学結合

結合次数は 0 だが、4kJ/mol の安定性がある。非対称な  $\sigma$  軌道のエネルギー分裂による

$300R = 2.5 \text{ kJ/mol} = 0.6 \text{ kcal/mol} = 209 \text{ cm}^{-1} = 6.27 \text{ THz} = 25.8 \text{ mV} = 25.8 \text{ meV}$

$RT/2 = 1.3 \text{ kJ/mol} = 0.3 \text{ kcal/mol}$

室温で容易に壊れる

通常の共有結合は 400kJ/mol  
ファンデルワールス相互作用は、 $E_{\min}=0.4\text{kJ/mol}$   
 $E_{\text{H}}=20\text{kJ/mol}$ ,水素結合の安定化

### Li<sub>2</sub> の化学結合

結合次数 1、結合エネルギー101kJ/mol で比較的低い  
結合長は 267pm で H-H の 74pm より長い：1s 軌道間の反発による  
通常はリチウム金属を作る

#### 3.14 結合長と結合次数、結合の強さ

結合次数が大きいと結合エネルギーは大きく、結合長は短い  
表 3.1

#### 3.15 原子価電子殻の AO エネルギー valence-shell, atomic orbital energy

Li<sup>+</sup>·N と O<sup>+</sup>·Ne ではエネルギー準位図が異なる理由  
前者では、2s と 2p のエネルギー準位が近く混ざりやすい

#### 3.16 異核 2 原子分子

イオン結合性が出てくる  
イオン結合性が大きいと図 3.30  
AO エネルギーが低いもの：MO の結合性軌道：電気陰性度が大きいもの  
図 3. 30 では、右の結合性軌道へ電子は移動する

### HF

H の 1s と F の 2p<sub>z</sub> で結合性軌道 bonding orbital と反結合性軌道 antibonding orbital を作る  
F の 2s と 2p<sub>x</sub>,2p<sub>y</sub> は非結合性 nonbonding orbital になる。結合に関係ない。  
3 種類の軌道、結合性、反結合性、非結合性  
(わずかに F の 2s も結合に関与する)

### CO, CN<sup>-</sup>, NO<sup>+</sup>

CO のエネルギー準位図は、Li<sup>+</sup>·N のに近い  
CO, CN<sup>-</sup>, NO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub> は等電子的 isoelectronic

## 4 章 分子の構造：VSEPR 法 molecular geometry

原子価電子対反発 (valence-shell electron pair repulsion: VSEPR)  
分子の形の予測：電子間の反発から構造を組み立てる

#### 4.1 価電子対反発(VSEPR)法とその仮定

- 1) 結合性電子対を共有して結合する
- 2) 孤立電子対(非結合性電子対)も考慮する
- 3) 電子対は反発が最小になるように配向する
- 4) 孤立電子対は結合性電子対より大きい
- 5) 二重結合は一重結合より大きい

表 4.1 電子対の数とその配置 図 4.1

電子対数 2 から 4 は等価な対

電子対数 5 では、アキシアル axial(軸の)とエクアトリアル(赤道の)の 2 種がある

電子対数 5 では、正方錐もある

電子対数の求め方

価電子を考慮する、多重結合では  $\sigma$  結合として考える、(4)孤立電子対も考える

(6)分子荷電も中心原子に入れて、考える

(7)  $\sigma$  結合骨格に関与する電子対数を考える

正四面体では結合角は 109.5 度

CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O などの例

#### 宿題レポート 化学概論

A4 の紙に、科目名、提出日付、学科、名前、学籍番号を記入して、次回の授業終了時に提出

1. 酸素分子に常磁性があることを、分子軌道を考慮して説明せよ。
2. 原子軌道の波動関数を重ね合わせて、分子軌道の波動関数を作るときには規格化定数が必要になる。その理由を述べよ。
3. 一般に、 $\sigma$  結合は  $\pi$  結合よりも強い化学結合になる。この理由を述べよ。
4. 教科書の演習問題 3. 1 を解け。
5. 教科書の演習問題 3. 2 を解け。
6. 教科書の演習問題 3. 4 を解け。

ヒント

1 は p.67、2 は p52、3 は p61 を参照

5 は、図 3.30 の中央の図について、電気陰性度が H は 2.1、Li は 1.0 であることを考慮する

<http://www.protein.osaka-u.ac.jp/biophys/2002/toshimichi.html>

試験日 7月25日水曜 2限 C202

掲示方法を確認する,

追試日 8月1日2限 C101

## 5章 混成軌道で表した化学結合

MO法: 分子についての軌道を考え、結合を生む軌道を考える

VB法 (Valence bond method): 結合を生じる原子の軌道 (価電子軌道) を考える

原子の混成軌道 (Hybrid orbital) を考える (VB法の一つ)

### 5.1. 混成: 直線状の分子

最初に、複数のAOから混成軌道を作り、それによって結合性MO (化学結合) を作る

#### BeH

$[\text{He}] 2s1 2p1 \rightarrow [\text{He}] (sp)2$

Beの2sと2p軌道から、2つのsp軌道ができる (5.3式、図5.3、図5.5)

2つのsp軌道のそれぞれにHの1s軌道が重なって、

#### アセチレン HCCH

炭素原子について

$[\text{He}] 2s1 2px1 2py1 2pz1 \rightarrow [\text{He}] (sp)2 2px1 2py1$

炭素間はsp軌道同士で $\sigma$ 結合を1つ作る (図5.7)

炭素間は2px1同士、2py1同士で $\pi$ 結合を一つずつ、計2個作る (図5.8)

炭素間に計3個の結合ができる

### 5.2. 三方平面型の混成

平面内に120度の結合角で、化学結合する

#### BH3

$[\text{He}] 2s1 2px1 2py1 \rightarrow [\text{He}] (sp)2 3$

3つの原子軌道から、sp2軌道が3つできる (図5.10)

H の 1s が sp<sup>2</sup> に重なる σ 軌道ができる

エチレン H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>

炭素原子について

[He]2s<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup> → [He] (sp<sup>2</sup>)<sup>3</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup>

H の 1s が sp<sup>2</sup> に重なる σ 軌道ができる

炭素間は sp<sup>2</sup> 軌道同士で σ 結合を 1 つ作る (図 5.11、図 5.12)

炭素間の 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 同士により π 結合ができる

炭素間には二重結合がある

π 結合があるため炭素間結合に関して回転できない

このため cis、trans の異性体がある

### 5.3. 混成：正四面体の分子

メタン CH<sub>4</sub>

[He]2s<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup> → [He] (sp<sup>3</sup>)<sup>4</sup>

4 つの sp<sup>3</sup> は H の 1s と重なって、4 つの等価な σ 結合を作る。結合角 109.5 度

### 5.4. 混成：三方両錐体の分子

PH<sub>5</sub>

[Ne]3s<sup>1</sup> 3p<sub>x</sub><sup>1</sup> 3p<sub>y</sub><sup>1</sup> 3p<sub>z</sub><sup>1</sup> 3d(z<sup>2</sup>)<sup>1</sup> → [Ne] (dsp<sup>3</sup>)<sup>5</sup>

dsp<sup>3</sup> 軌道と H の 1s で 5 つの σ 軌道で結合する

2 つはアキシアルで 3 つがエクソトリアル

P Cl<sub>5</sub> では、Cl の 3p あるいは sp 混成軌道が、dsp<sup>3</sup> と結合する

NMR : Nuclear Magnetic Resonance 核磁気共鳴、

cf 病院にある MRI : magnetic Resonance Imaging

静磁場中の核スピンのエネルギー分裂と電磁波が共鳴して電磁波を吸収する

電子雲による静磁場の遮蔽に敏感なラジオ波分光学

アキシアルとエクソトリアルの H を区別できる方法

### 5.5. 混成：正八面体の分子、正八角形ではない

SH<sub>6</sub>

[Ne]3s<sup>1</sup> 3p<sub>x</sub><sup>1</sup> 3p<sub>y</sub><sup>1</sup> 3p<sub>z</sub><sup>1</sup> 3d(z<sup>2</sup>)<sup>1</sup> 3d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)<sup>1</sup> → [Ne] (d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>)<sup>5</sup>

6 つの σ 結合は等価

### 5.6. ベンゼン

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

各炭素は1つの  $sp^2$  軌道と H の  $1s$  軌道が重なって C-H 間で  $\sigma$  結合する  
6 炭素間は 12 個の  $sp^2$  軌道での 6 つの  $\sigma$  結合で結ばれる。したがって平面構造。  
6 つの炭素の 6 つの  $2p_z$  から 3 つの  $\pi$  結合ができる (図 5.17)  
各炭素間は 1.5 重結合で結ばれる  
 $\pi$  結合は非局在化している。

2 つのケクレ構造の間での共鳴構造として表す  
厳密には 3 つのデュワー構造も考慮する

#### 宿題レポート 化学概論

A4 の紙に、科目名、提出日付、学科、名前、学籍番号を記入して、次回の授業終了時に提出

1. VSEPR 法で次のことを述べよ。

- (1) 水分子が、直線状分子でない理由
- (2)  $CH_3CONH_2$  のカルボニル炭素原子を中心にした構造と、窒素を中心にした構造。
- (3) リン酸  $H_3PO_4$  のリン原子に関する構造。ここで、水酸基は 3 つ有り、酸素間の化学結合はない。

2. 混成軌道の立場から次のことに答えよ。

- (1) アセチレンはどうして直線状の分子か、また  $\sigma$  結合の個数と  $\pi$  結合の個数はいくつか。
- (2) シクロヘキサンは非平面的な構造を取るのに、ベンゼンは平面的な構造を取るのはどうしてか。
- (3) エチレンの結合角が  $120$  度であることを説明せよ。

3. VSEPR 法は、混成軌道法と両立するかどうかについて述べよ。

4. HCl について、その分子内の結合について分子軌道を示して述べよ。また、電気陰性度との関連を述べよ。

#### ヒント

4. 図 3. 31 を参照、電気陰性度、H:2.1、Cl:3.0

電磁波とエネルギー (配付資料)、赤外線と分子振動、室温のエネルギー、マイクロ波と分子回転  
 $E=h\nu$ 、水素原子スペクトル

400kJ/mol : 共有結合 300 nm の波長 : 紫外線の領域、

二重結合など色素の共役結合 : 可視光の領域

nm、Å、水素原子半径、水素原子モデルの多電子原子への拡張、クーロン力の遮蔽

電子配置、量子数、MO 軌道 : 反結合性、非結合性軌道、 $\pi$  結合、 $\sigma$  結合、価電子の原子価軌道法 : 混成軌道、分子の立体構造、酸素の常磁性