

基礎現代化学(火1・5限)のシケプリ

はじめに、試験について

- ・皆さん既にご存知かもしれませんが、永田先生は試験終了時に問題を回収してしまうそうなので、この教科には過去問というものが存在しません。しかし、試験はマークと記述併用という形式であり、レジュメの内容を大幅に外れた内容は出ないが、応用問題は出る、という情報があります。このシケプリでは、レジュメの補足説明をしていくことにします。レジュメのデータを持っていない方は、白松に声をかけていただければメールなどでお送りいたします。
- 試験日は7月21日(木)3限実施予定です。

第一回

この日の話題「軌道とは、原子のまわりの電子の存在確率のことである」

太陽系モデルの欠点

- ・もし電子の軌道半径が任意の値をとれるなら、原子の大きさは一定にならない(無茶苦茶大きい水素原子などが存在してしまう)
 - ・電子が電磁波を連続的に放出するため、観測されるスペクトルは連続となるはず(が、実際には線スペクトルが観測される)
 - ・電磁波を放出することでエネルギーを失い、軌道半径が徐々に小さくなって電子が原子核にぶつかってしまう。
- ボーアによる、太陽系モデルの解決法:量子仮説
- ・電子の円軌道の半径はとびとびの値しかとれないため、大きさが定まる。
 - ・軌道がとびとびなので、各軌道間を移動する時にエネルギーの放出があり、それが線スペクトルとして観測される。
 - ・各軌道では電子に働く力が釣りあうので、安定する。

ただし、ボーアの原子モデルにも欠陥が存在する。

ボーアの原子の欠陥

- ・量子化が起こる理由が説明されていない。
- ・化学結合が証明できない。
- ・複数の電子が存在する系には適用できない。

電子の波動性について

- ・ダブルスリットの実験において、パイプリズムの片方をふさぐと干渉は起こらない。
- ・電子がパイプリズムの右と左、両方からくる状態の重ね合わせで干渉が起きる。

この「電子がパイプリズムのどちらを通ったか分からない状態」が波として表現でき、そのことが電子の存在確率と結びついているらしい。

結論としては、原子軌道は3次元の定在波であり、その軌道は波動関数で示される。

第二回

この日の話題「3次元極座標、シュレディンガー方程式」

3次元極座標

- ・3次元の定在波を扱うには、極座標系(r , θ , ϕ)が便利である。

定在波の節

- ・何個の節が、どのような位置にあるかで波動関数(=原子軌道)の形が決まる。
 - 「座標上の節: $N(r)$ の数だけ球面の節が存在する(ただし、 $r=0$ には必ず1つ節が存在する)
 - 座標上の節: $N(\theta) = 1$ のとき、節面は xy 平面
 - 2 のとき、コーン状の面
 - 3 のとき、 xy 平面とコーン状の面の両方
 - 座標上の節: $N(\phi)$ の数だけ、 z 軸を含む節面が出来る。ただし、直交する2通りの節面構成が可能

なので、レジュメでは $m = 1, -1$ などで区別している。

シュレディンガー方程式

- ・シュレディンガー方程式の詳細は構造化学で扱うが、この方程式は導くものではなく、そういうものだとして受け入れるもの。
- ・この方程式をとくと、波動関数とエネルギー値がセットで得られ、量子数で指定される。
- ・演算子とは、ある一つの関数が与えられたときに、それによってもう一つの関数を作り出すことの出来る規則のこと。

1次元に閉じ込められた電子

- ・電子の波動関数は固定端の弦の振動と同じ形。
- ・量子数(振動数)が大きいほど、電子のエネルギーは大きくなる。

波動関数の意味

- ・波動関数の2乗は、粒子の存在確率を表す。

第三回

この日の話題「水素原子、多電子原子の波動関数と電子配置」

水素原子の波動関数

- ・量子数 エネルギーを決めるもの(n)、形を決めるもの(l)、向きを決めるもの(m)の3種類
- 、1s 波動関数・・・球対称で、 $r = 0$ 以外に節を持たない。
- 、2s 波動関数・・・球対称で、 $r = 0$ 以外に (波動関数) = 0となる点がひとつある。

多電子原子

- ・水素原子に比べ、核の電荷が増加し、引力も増加する。
- ・複数の電子が互いに斥力を及ぼしあう。

しかし、水素原子の波動関数の形は保たれる(ただし、エネルギーが異なるため、軌道の大きさが異なる)

- ・遮蔽 外側の軌道の電子はよち内側の電子により核の電荷が隠れて小さく見える。
- ・浸透 軌道が同じエネルギーの場合、形を決める量子数(l)が小さいほど、核の近くに電子が存在する確率が大きくなる。

2s軌道と2p軌道の違い(多電子原子においての話)

- ・2s軌道のほうが、2p軌道に比べて1s軌道の領域(核の近傍)に浸透しているため、より強い核の引力を感じる
- よって2s軌道のエネルギーは2p軌道よりも低い(2s軌道のほうがより安定している)

このエネルギーの関係は、 n の同じ全ての軌道に当てはまる(n が同じなら、 l が大きいほどエネルギーも大きくなる)

軌道に電子を入れていくときのルール

- 、よりエネルギーの低い(安定な)軌道から順番に入る。
 - 、1つの軌道には2個の電子までしか入らない(Pauli の排他律)
 - 、エネルギーの等しい幾つかの軌道がある場合には、異なる軌道にスピンを平行にして入る(Hund の規則)
- スピン・・・難しい概念なので、説明不可能。レジュメを読んで、そんなものなんだな、と思ってください。

第四回

この日の話題「分子軌道と LCAO 近似」

水素原子 1中心系(波動関数) 水素分子 2中心系(分子軌道)

分子軌道(水素分子の場合)

- ・2個の水素原子を近づけていくと、波動関数が重なり合い、2個の原子核を取り巻く新たな軌道が形成される。
- これを分子軌道と呼ぶ(ただし、波動関数(波)の重ね合わせにおいて、同位相と逆位相の重ね合わせの2つが存在する。
- 同位相の場合 2つの原子核の間の電子の確率密度が増大する。よって結合が生じる(エネルギー;低)
- 逆位相の場合 波動関数の波が打ち消しあい、2つの原子核の間に「節」ができる(エネルギー;高)
- ・核間距離は、電子の全エネルギー(位置エネルギーと運動エネルギーの和)が最小となる距離となる。

LCAO 近似

- ・シュレディンガー方程式の解の近似解のこと。これにより、分子軌道を波動関数同士の線形結合で表すことができる。

軌道と 軌道

- ・分子軌道を結合軸の周りに180°回転させたとき、
正負がもとの軌道と変わらないもの(結合軸で軸対象) 軌道

第五回

この日の話題「酸素分子の分子軌道と電子配置、多原子分子の分子軌道」

酸素分子の分子軌道

- ・1s原子軌道の重ね合わせ 1s原子軌道は結合状態でも各原子に局在しているため、結合には関与していない。
- ・2s原子軌道の重ね合わせ 結合性の 軌道と、反結合性の 軌道を構成する。
- ・2p(z)原子軌道の重ね合わせ 結合性の 軌道と、反結合性の 軌道を構成する。
- ・2p(x)、2p(y)原子軌道の重ね合わせ—結合性の 軌道と、反結合性の 軌道を構成する。

偶奇性

- ・分子軌道上のある点 C と、結合軸上の中点に対して点对称な点 C' に関して、互いの符号が同じなら添え字 g を、互いの符号が異なるなら添え字 u を添える。

結合次数の定義 $\{(\text{結合性軌道にある電子の数}) - (\text{反結合性軌道にある電子の数})\} \div 2$

酸素の常磁性 1 (g)に入っている電子のスピンの打ち消しあっていないので、磁気を帯びる。

第六回

この日の話題「原子価結合論、混成軌道 分子の中の電子」

原子価結合論

- ・原子に局在した「原子価 = 結合の手」によって化学結合を表現する(高校時代の分子骨格みたいなもの)
- ・「原子価 = 結合の手」は幾つかの原子軌道を合わせて表現する
- ・分子全体ではなく、着目している原子の回りの電子だけに注目して結合を捉えられる。

混成軌道(炭素の場合)

- ・いくつかの原子軌道の組み合わせで、「原子に局在した軌道」を表現できる。
 - sp³混成 炭素原子の2s軌道と3つの2p軌道を混成することによって表現できる、4個の価電子を収容する等価な「4本の手」 メタン、エタンなどの骨格
 - sp²混成 炭素原子の2s軌道と2つの2p軌道を混成することによって表現できる、3個の価電子を収容する等価な「3本の手」 エチレンなどの骨格
- ・エチレンの結合 sp²混成軌道を使った 結合と、残っている1つの2p軌道を使った 結合の 2 重結合で表される
 - sp混成 炭素原子の2s軌道と1つの2p軌道を混成することによって表現できる、2個の価電子を収容する等価な「2本の手」 アセチレンの骨格など
- ・アセチレンの結合 sp混成軌道を使った 結合と、残っている2つの2p軌道を使った2つの 結合の3重結合で表される。

ベンゼン

- ・ベンゼンの環状骨格 sp²混成で説明できる。
- ・各原子に残った2軌道で2つの共鳴構造が書ける。
- ・ベンゼンの 電子は分子全体に非局在化しているため、原子価結合法で表現するのは適切ではない。
分子軌道法で表現