

試験対策プリント

- 基礎現代化学 (永田 敬 教官) -

made by 最愛 (S1-17) - MOAI -

2005 年夏学期

このプリントは、火曜 1・5 限に開講されている永田敬教官の基礎現代化学の試験対策プリントです。なんか俺も良く分かってないから、間違いなどがありましたら指摘していただくと幸いです。この講義は講義資料がしっかりしているのでそれに添った形で、先生がおっしゃったことや、逆に説明不足だったところなどをまとめていこうと思います。皆様の健闘をお祈りいたします。

1 原子の構造

1.1 1回目

- 3 下 Bohr は、角運動量の量子化を「仮定」しただけで、何でそれが起こるのかは説明してません。その説明は、後の量子力学にまわされる事になります。
- 8 下 冗談ではなくて、本当に二次元でも三次元でも定常波は作れます。ちなみにこの二次元での定常波の形が後で出てくるベンゼン環の π 軌道の形と一致します。

1.2 2回目

- 2 上 $z = r \cos \theta$ です。間違ってます。直してください。
- 2 下 n 、 l 、 m と N_r 、 N_θ 、 N_ϕ の対応関係を表す式がありますが、前者は軌道のエネルギーの分類上有用な分け方、後者は波動関数の形 (特に節) を理解するのに大切なものです。
- 3 上下 どうして、 ϕ と θ の節が同じような形にならないかっていうことは、2 上の式を見ながら想像すると分かります。

- 3 下 $N_\theta = 1, 2, 3, \dots$ のそれぞれに、二パターンの節面があることに注目。本
 当ならば m は正負をとるべきなのですが、ここでは二つ並べて代用し
 ているらしいです。
- 6 上 $n = 1, 2, 3, \dots$ (水素原子だからといって、 $n = 1$ だけな訳ではないで
 す。) $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ 、 $m = 0, 1, 2, \dots, l$ (ここでは正負は無視) で
 す。 l の値に応じて、 s, p, d, f, \dots と軌道の名前が決まります。 m で波動
 関数の向きや形が決まります。
- 10 上 後の、共役ポリエンの色の問題で使う考え方です。
- 12 下 「水素原子」のエネルギーは n にのみ依存します。けれども、多電子
 系では、エネルギーは n, l に依存します。その理由が、「遮蔽」という
 現象ですが、後ほど。
- 13 上 ちなみに、 n は主量子数、 l は方位量子数、 m は磁気量子数といいま
 す。本当はもう一つスピン量子数ってのもあり、これで量子数はすべて
 です。上では、「多電子系ではエネルギーは n, l に依存する」と書きま
 したが、多電子原子に磁気をかけると、 m そしてスピン量子数もエネ
 ルギー準位に影響を与えるようになります。ゼーマン効果という現象で
 す。太陽表面の磁場の推定などに用いられています。

1.3 3回目

- 2 下 一般に、 n が同じなら、原子核の電荷が大きいほど電子のエネルギーは
 小さいことがわかります。これが、9 下の図の、式を用いた説明です。
- 8 上 遮蔽は、電子の軌道が原子核から遠ければ遠いほど強く働きます。つ
 まり、電子から見れば、原子核からの静電気がちょっと弱く見えま
 す。すると、上で見たように、エネルギーの減少も少しだけです。また、
 $R_{n,l}(r)$ だったように、電子の原子核からの距離 r は l にも依存します
 から l の違いがエネルギー準位に影響を及ぼすようになります。すべて
 は遮蔽のせいです。
- 10 上 特に、Hund の規則あたりは、あとで、酸素分子の常磁性にかかわって
 くることになります。
- 10 下 スピンは、上と下のどちらかしかないっていう訳わかんない量です。銀
 蒸気を磁場に通したときに分裂したことから発見され、導入されま
 した。どうも、相対論的量子力学から導かれるものらしいです。

1.4 4回目

- 4下 Born-Oppenheimer 近似の式の中に「電子の原子核との相互作用」と、「原子核間の相互作用」が入っていることに注目してください。もちろん、この式を解いて得られるエネルギーの中にもこれらの作用が入ってくることになります。後に出てくる結合距離を考えるとときにはこれらすべてが影響してきます。
- 4下 LACO 近似はあくまでも近似です。しかも、結構荒い近似だそうです。
- 5上 動ける領域が狭ければ狭いほどエネルギーは大きくなるということは、この講義全体を通して非常に大切な概念です。節面が増えれば増えるほど、電子の運動できる領域が狭まって、その結果、電子のエネルギーが大きくなって不安定になるってのが、重要な考え方です。
- 6下 ややこしいことに、結合性軌道、反結合性軌道どちらも、同時に存在します。結合性軌道は二原子を結合させようとしませんが、反結合性軌道は反発させようとしします。たとえば、 H_2 の基底状態では 1σ 軌道が埋まっています。これは、結合性の軌道なので安定です。しかし、 He_2^+ の電子は、二つが結合性の 1σ 軌道に入っていますが、もう一つが反結合性の $1\sigma^*$ 軌道に入っているため、 H_2 よりは結合力が弱いのです。さらに、 He_2 が存在したとしたら、それは、 1σ 軌道に二個と、 $1\sigma^*$ 軌道に二つ電子が入っているため、結合力はありません。むしろ、弱い反発力さえ働くそうです。これらは後に、結合次数として整理されます。

1.5 5回目

- 3上 上手く波動関数が重なり合う条件としては、対称性が特に重要です。これが後にエチレンの結合の形成にちょっと関わってます。たとえば、 p_x と p_y 軌道は重なっても結合を作りません。結合を作る重なり部分と、反結合の重なりの部分が同じだけ出来るので、エネルギー的に有利にならないからです。あと、波動関数のエネルギーがかけ離れている軌道同士は強い結合を作りません。
- 6下 g と u の意味は、180 度回転させたときに、波動関数の符号が g:同じ/u:異なる、です。
- 8下 三つの軌道が混合されているところがあります。先も言ったように、軌道のエネルギーがかけ離れていれば結合を作りませんが、逆に、エネルギー的に近いのならば、別々な軌道でも結合を作ります。三つが混合されることもありえます。ちなみに、

$$2\sigma = 0.150H(1s) + 0.979F(2s) - 0.078F(2pz)$$

$$\begin{aligned}
3\sigma &= -0.534H(1s) + 0.418F(2s) + 0.698F(2pz) \\
4\sigma &= 1.054H(1s) - 0.522F(2s) + 0.816F(2pz) \\
1\pi(x) &= 1.000F(2px) \\
1\pi(y) &= 1.000F(2py)
\end{aligned}$$

という感じで混合しています。

1.6 6回目

- 8 上 後に出てくる共役ポリエン（二重結合で出来ている）と違ってくしゃくしゃに丸め込むことも、もちろん、引っ張ってまっすぐにすることも出来ます。単結合は回転可能な結合だからです。
- 11 上下 光と分子の相互作用を考えるには、原子価結合論は役に立ちません。軌道のエネルギーというものを重要視しないからです。だから、話を簡単にするためにも、分子の形は原子価結合論を用いて決定し、光と相互作用をする π 電子は分子軌道法を用いて考えます。かなり、大雑把な近似ですが…。
- 12 上下 二次元の波動関数が、ティンパニーの膜の振動モードと同じ様子であることに注目します。一次元の定在波の例が共役ポリエン、二次元の定在波の例がこれで、三次元の定在波の例が水素原子ですね…。節の数に注目すると、エネルギーが分かります。

1.7 7回目

- 3 下 5 回目 3 上の記述を参考にすればエチレンの分子軌道がなぜこのような様子になるか分かります。
- 4 下 LUMO と HOMO を逆に覚えると大変なことになるかもしれません。L なのに高エネルギー、H なのに低エネルギーです。
- 5 上 エネルギーを低くするためには、電子が出来るだけ広い範囲を動けることが重要です。なので、擦れて節面を減らそうとしています。
- 10 上 e 軌道は 4 つ、 t 軌道には 6 つ電子が入ります。電子の軌道と配位子が近くになっているのがエネルギーの高い e 軌道です。ちょうど、 e と t の軌道間のエネルギー差が、可視光の持つエネルギーのオーダーなので注目しています。
- 11 上 パウリの排他律より、三重項の状態の電子はそのままでは元の軌道に戻ることが出来ません。なので比較的安定です。かなり安定です。数時

間の単位で安定です。だから、長時間光っている塗料とかが作れるみたい
いです。

1.8 8回目

- 4上 横線が量子化された振動準位を意味しています。だから、特定の波長の
光しか吸収できません。
- 4下 電子遷移：紫外線、可視光領域、分子振動：赤外線領域、回転運動：マ
イクロ波領域の電磁波を吸収します。
- 6上 位置の自由度は、各原子ごとに3つずつ割り当てられています。そのう
ちの3つが重心位置の表示に使われ、… というように割り当てていっ
て残ったのが振動の自由度です。
- 7上 スペクトルが鋭くないことが後に重要です。
- 7下 対称伸縮では全体としての双極子モーメントが変化しないので、電磁波
とは作用しません。
- 8上 先ほどの鋭くないスペクトルの正体は、この細かい、分子の回転に起因
するスペクトルです。
- 8下 話題の温室効果も、 CO_2 の振動による赤外線の吸収が原因です。
- 9下 回転運動すらも量子化されているようです。びっくりです。
- 10上 ただ、回転準位はエネルギーの差が小さいのでマイクロ波領域にしかな
りません。
- 10下 実際にこれらすべてのエネルギー準位を書くと、大雑把な電子準位の
上にちょっと細かい振動準位が積み重なっていて、そのそれぞれの上に
回転準位が乗っていて、つてのを繰り返しているようです。だから、マ
イクロ波領域だと言った回転準位が、8上のように赤外線領域の微細構
造として関連してくるんですね …。
- 11上 分子の振動は、原子間の結合の種類に直接関連してくるので、分子の
一部一部の構造をきちんと反映してくれます。これが、分子の分析に一
役かっています。

1.9 9回目

- 3下 このグラフは、横軸に酸素分子間の距離、縦軸に結合のエネルギーを
とっています。横縞が量子化された振動のエネルギーを示しており、右

側へずっと行くと、ついに乖離します。エネルギーの低い領域ではグラフは放物線の形になっていて、バネの弾性エネルギーを彷彿とさせます。実際、第8回4上ではそうして扱いました。

7上 紫外光を吸収するのは電子の遷移の効果です。

13下 「反応速度は反応系と生成系の間にある活性化障壁の高さによって決まる」という事実は、10回目の講義で重要になってきます。

14下 どうも、分子の内部エネルギーも結合に関係してくるので、必ずしもアレニウスの式だけで反応速度が厳密に設定されるわけではないそうです。

1.10 10回目

2下 二重結合には π 電子があるので、マイナスの電荷を持った粒子は近づきにくい。だから水素イオンが近づきます。ちなみにクロロベンゼンは、ベンゼン環に Cl^+ （クロロニウムイオン、当然正の電荷を持つ）がくっついたものです。

2下 Aが主生成物か、Bが主生成物かはマルコフニコフ則に従って決定されます。マルコフニコフ則とは、「非対称のアルケンにHX型の分子が付加する場合、二重結合を形成している二個の炭素原子のうち、水素の結合数が多い方の炭素原子にはH原子が付加しやすい」という法則です。これ自体も分子軌道論の立場から説明されて、「超共役」と呼ばれているそうです。

3下 LUMOとは、「空軌道のうちで最もエネルギー準位が低いもの」であり、HOMOは「電子対に占有されている軌道の中でもっともエネルギー準位の高いもの」です。ちなみに、「一電子しか入っていない軌道」をあらわす、SOMOという軌道もあります。この三つにフォーカスを当てて分子の結合を考えようとするのがフロンティア軌道論です。

6下 置換基の配向性についての話です。一般にベンゼン環に電子供与性の置換基（ $-OH$, $-NH_2$, $-O$, CH_3 , $-Cl$ など）がベンゼンに付加すると、オルト-パラ配向性になり、電子吸引性の基（ $-NO_2$, $-COOH$, $COCH_3$ など）が付加するとメタ配向性となります。その中でもさらに立体障害の少ない形が主生成物となります。

9下 非占有軌道がLUMOです。

12下 これはFとClの、Cとの距離について、9回目の3下のグラフを二次元的に描いたものです。Qは距離。

13 上 10^{-12} は間違いで、正しくは 10^{-15} です。

なんか、あんまり役に立たない気がしてきた…。つづく。