

無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日4時間目116M講義室

第8回 6月10日

水素原子の構造・多電子原子の構造・
典型元素と遷移元素・配位結合

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

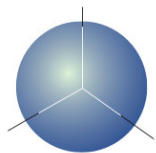
教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

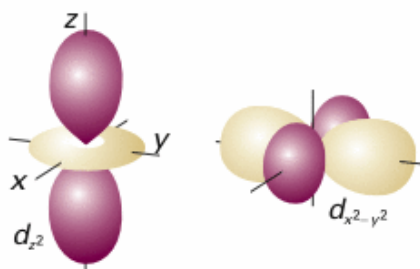
1

6月3日 (1) s-オービタル, 3つのp-オービタル, 5つのd-オービタルの概形を描け。

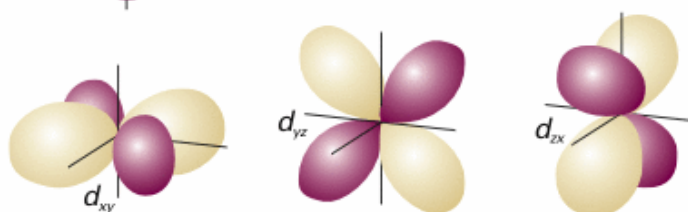
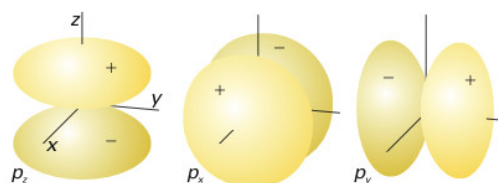
s-オービタル



d-オービタル

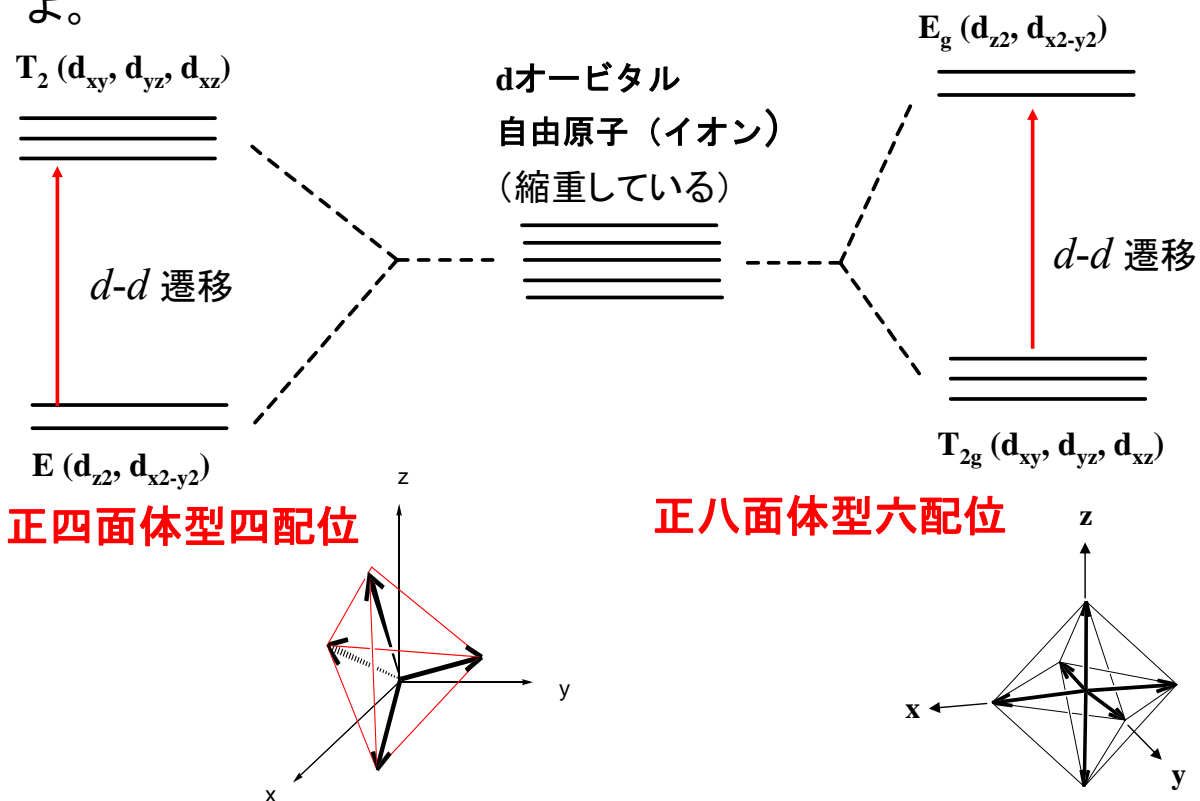


p-オービタル



2

(2)遷移金属錯体の5つのd-オービタルは, 正四面体四配位の場合と正八面体六配位の場合ではどのような違いがあるか述べてよ。



3

授業内容

1. 量子化学とは・量子力学の起源
2. 古典力学の破綻：波と粒子の二重性・熱容量
3. シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
4. 量子力学の基本原則・並進運動：箱の中の粒子
5. 振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
6. 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
7. 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
8. 異核二原子分子・種々の化学結合：共有結合・原子価結合と分子軌道法
9. 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
10. 分子の対称性 (1) 対称操作と対称要素
11. 分子の対称性 (2) 分子の対称による分類・構造異性と立体異性
12. 配位化合物の異性体：構造異性と立体異性
13. 結晶構造 (1) 7 晶系とブラベ格子・ミラー指数
14. 結晶構造 (2) 種々の結晶格子・X線回折・ブラッグの法則
15. 分子性固体・セラミックス・ガラス
16. 期末試験

4

多電子原子の構造

10・4 オービタル近似

多電子原子の波動関数は、すべての電子の座標の非常に複雑な関数であるが、各電子が、“それぞれ自分の”オービタルを占めていると考えることによって、この複雑な波動関数を各電子の波動関数の積の形で近似することができる。これをオービタル近似という。

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) \cong \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\cdots$$

復習337—338

10・2 原子オービタルとそのエネルギー

(a) エネルギー準位

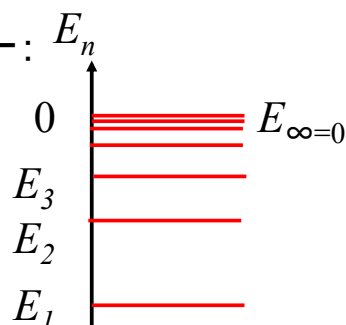
原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。水素型原子オービタルは、 n, l, m_l という3つの量子数で定義される。

主量子数： $n = 1, 2, 3, \dots$

角運動量量子数(方位量子数)： $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数： $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

エネルギー： E_n



$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

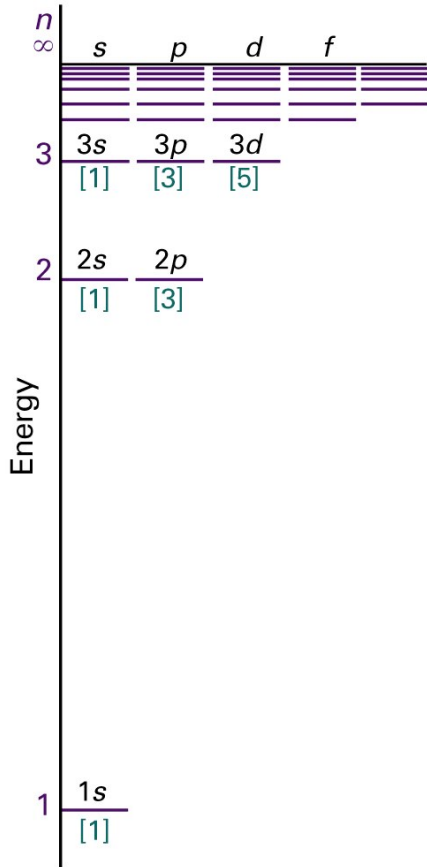


図10・7 水素型原子のエネルギーは主量子数 n だけで定義される。

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

水素型原子では、主量子数が同じオービタルは全て同じエネルギーを持つ。

Figure 10-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

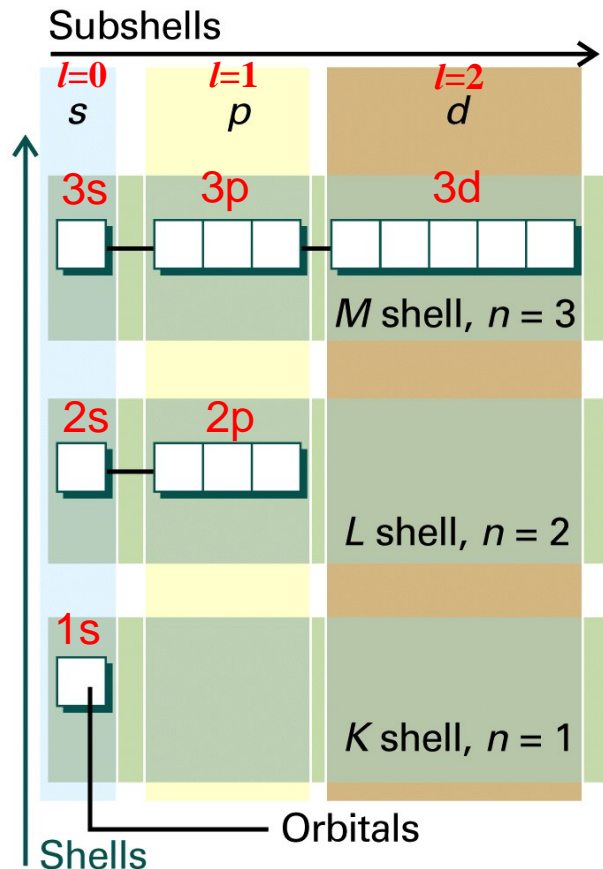


図10・8

殻(shell)は n で決まる。

副殻(subshell)は l で決まる。

副殻の中のオービタルの数は $2l+1$ 個である。

Figure 10-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

10・4 オービタル近似

(b) パウリの排他原理

2個よりも多くの電子が任意に与えられた1つのオービタルを占めることはできず、もし、2個の電子が1つのオービタルを占めるならば、そのスピンは対になっていなくてはならない。

すなわち、4つの量子数がすべて同じ状態を取ることができない。(n, l, m_l)が同じであれば、スピン s が $1/2$ と $-1/2$ の対になっていなければならない。



9

(c) 浸透と遮蔽

351

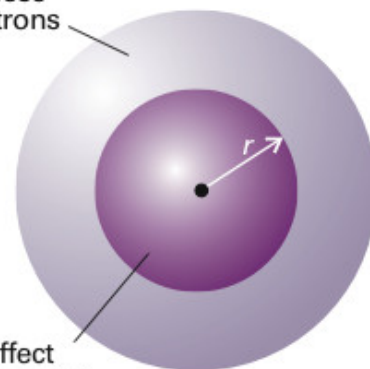
多電子原子では、2sと2p(一般にすべての副殻)は縮退していない。

電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。原子核から r の距離にある電子は、半径 r の球の内部にある全ての電子によるクーロン反発を受けるが、これは原子核の位置にある負電荷と等価である。この負電荷は、原子核の実効核電荷を Ze から $Z_{eff}e$ に引き下げる。

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

Z と Z_{eff} の差を遮蔽定数 σ という。

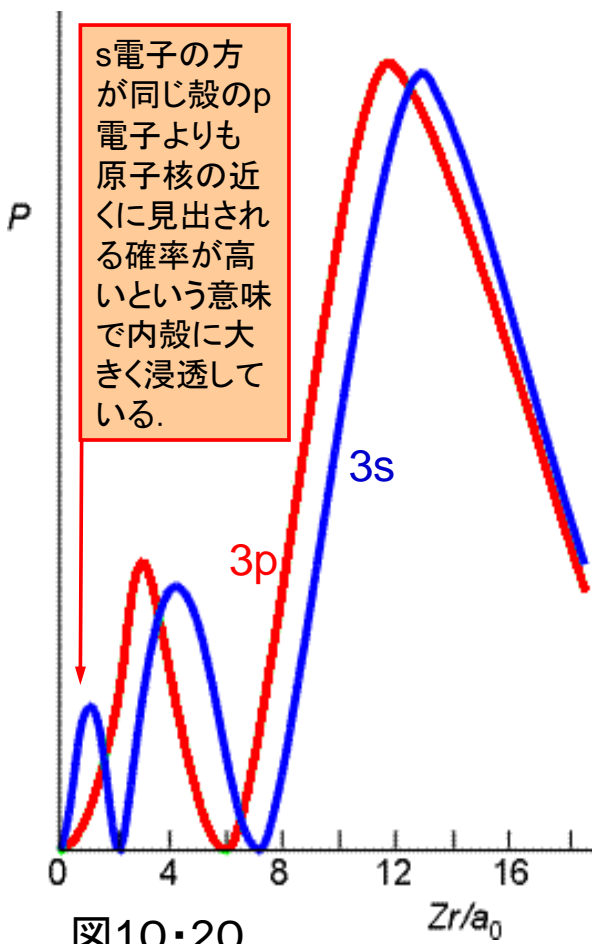
No net effect
of these
electrons



Net effect
equivalent to
a point charge
at the centre

図10・19 遮蔽

10



s電子の方が同じ殻のp電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。

遮蔽定数はs電子とp電子では異なる。これは両者の動径分布が異なるためである。s電子の方が同じ殻のp電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。s電子はp電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない。浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果、s電子は同じ殻のp電子よりもきつく束縛されるようになる。

図10・20

浸透と遮蔽の2つの効果によって、多電子原子における副殻のエネルギーが、一般に、

$$s < p < d < f$$

の順になるという結果がもたらされる。

表10・2 実効核電荷 $Z_{eff} = Z - \sigma$

元素	Z	オービタル	遮蔽定数 σ	有効核電荷 Z_{eff}
He	2	1s	0.3125	1.6875
C	6	1s	0.3273	5.6727
		2s	2.7834	3.2166
		2p	2.8642	3.1358

1s電子は、2s・2p電子に比べて、原子核に非常に強く束縛されている

2s電子は、2p電子に比べて、原子核に強く束縛されている

炭素原子の場合：1s電子は原子核に強く束縛されている。1sと2s, 2pとのエネルギー差は大きい。2p電子は、2s電子よりは原子核の束縛が強くない。したがって、各電子のエネルギーは $1s \ll 2s < 2p$ の順である。

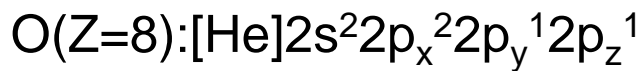
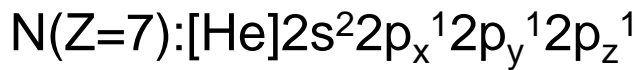
(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである.

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める.

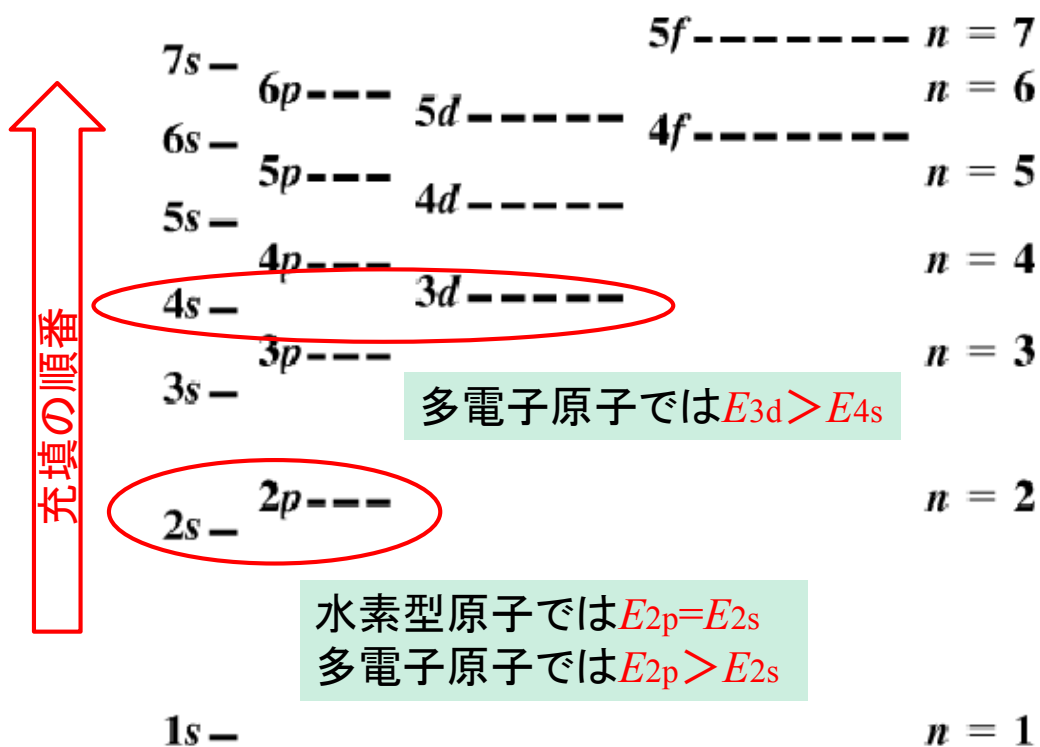
(3)基底状態にある原子は、不対電子の数が最高になる配置をとる.



13

EX

多電子原子において副殻へ電子が入る順番



14

Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置
1	H	1s	19	K	[Ar]4s	37	Rb	[Kr]5s
2	He	1s ²	20	Ca	[Ar]4s ²	38	Sr	[Kr]5s ²
3	Li	1s ² 2s	21	Sc	[Ar]3d4s ²	39	Y	[Kr]4d5s ²
4	Be	1s ² 2s ²	22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p	23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²			
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²			
11	Na	[Ne]3s	29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s			
12	Mg	[Ne]3s ²	30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²			
13	Al	[Ne]3s ² 3p	31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p			
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²			
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³			
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴			
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵			
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶			

赤線で囲った元素は ns^2np^x ($x=1 \rightarrow 6$)と規則的であるが、

緑線で囲った元素は nd^xns^2 ($x=1 \rightarrow 10$)にはなっていない。

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットすると、同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが、

(1) ほぼ単調に増大する元素群(典型元素),

(2) ほとんど変化しない元素群

(遷移元素, ランタノイド, アクチノイド)

がある。

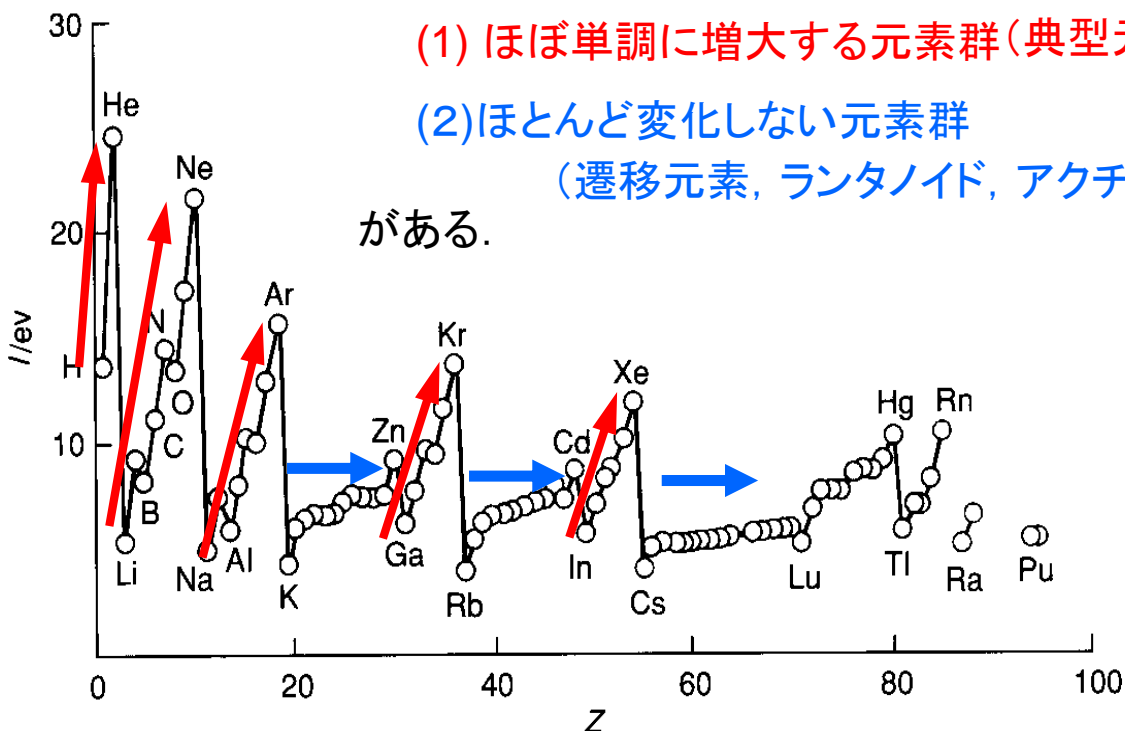
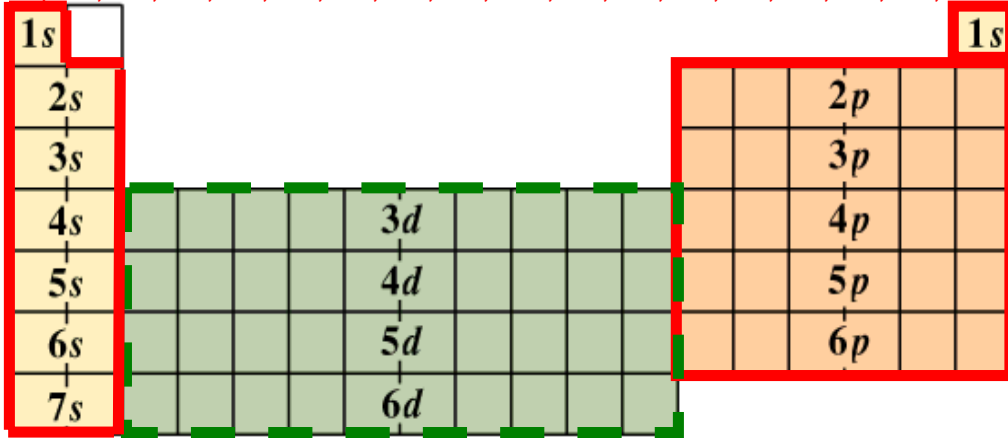


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

Electron configuration and the periodic table

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18



典型元素

- s-block elements 遷移元素 d-block elements (transition metals)
- p-block elements f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

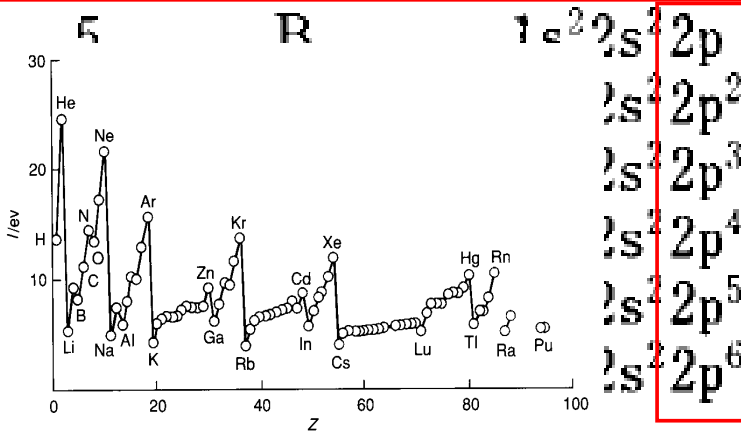
Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR08 14.PIC

原子番号 元素記号 電子配置

1	H	$1s^1$	↓ 電子はsオービタルに順番に入る
2	He	$1s^2$	

3	Li	$1s^2 2s^1$	↓ 電子はsオービタルに順番に入る
4	Be	$1s^2 2s^2$	



第1周期のHeから第2周期のLiへ移ると、イオン化エネルギーは小さくなる。また、Be→Bのように、最外殻電子がs電子からp電子に変わるところでもイオン化エネルギーは小さくなる。

同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

原子番号 元素記号

電子配置

1	H	1s	電子はsオービタル に順番に入る
2	He	1s ²	
3	Li	1s ² 2s	電子はsオービタル に順番に入る
4	Be	1s ² 2s ²	
5	B	1s ² 2s ² 2p	電子はpオービタル に順番に入る
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	

N(2p³)は球対称であり、O(2p⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い。

同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

19

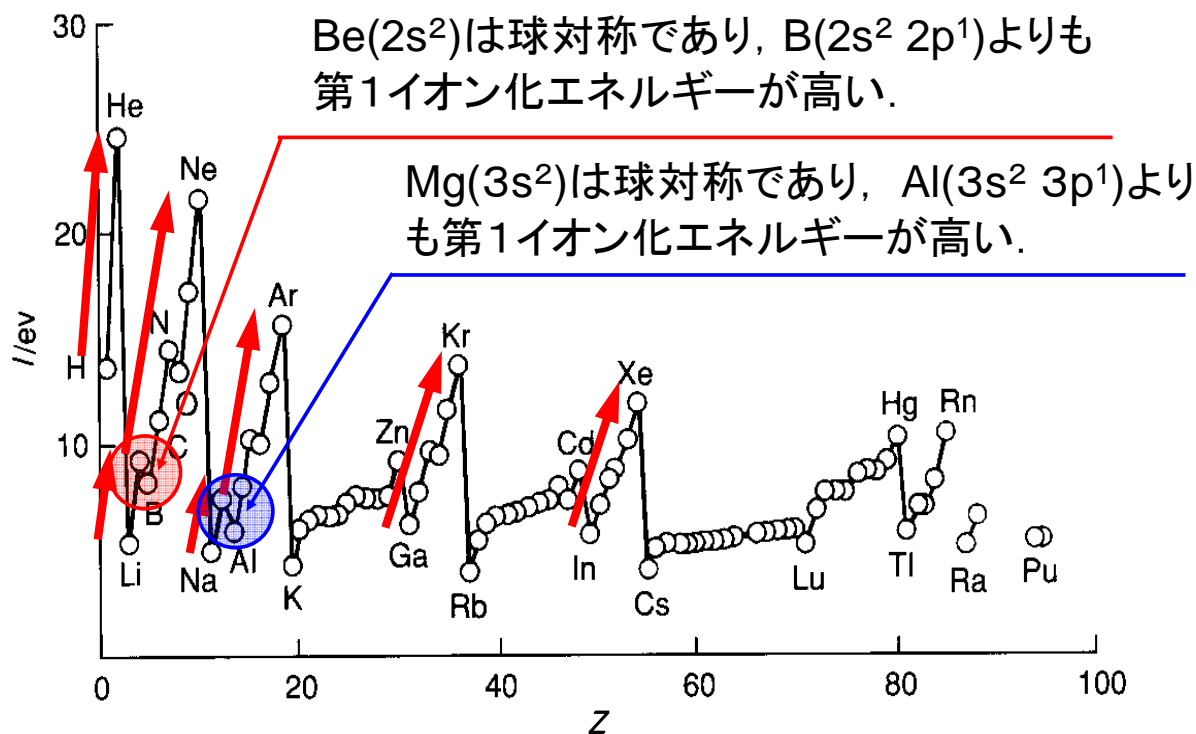


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

同一周期の元素では、最外殻電子は同じ副殻の電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

20

原子番号	元素記号	電子配置	
11	Na	[Ne] 3s	電子はsオービタルに順番に入る
12	Mg	[Ne] 3s ²	
13	Al	[Ne] 3s ² 3p	電子はpオービタルに順番に入る
14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²	
15	P	[Ne] 3s ² 3p ³	P(3p ³)は球対称であり、S(3p ⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い。
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶	

同一周期の元素では、最外殻電子は同じ3p電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいののでイオン化エネルギーが大きくなる。

21

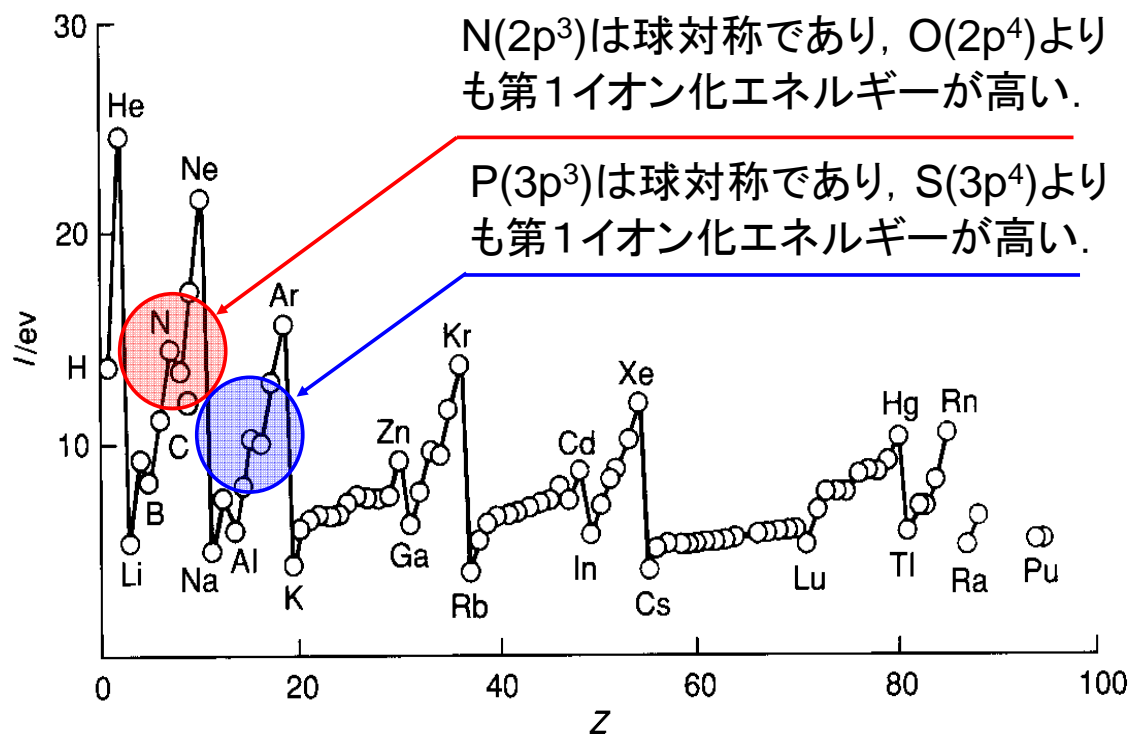


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

22

3d遷移元素 (Sc-Zn)

原子番号 元素記号

電子配置

19	K	[Ar] 4s
20	Ca	[Ar] 4s ²
21	Sc	[Ar] 3d 4s ²
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

電子は4sオービタルに
順番に入る

4sオービタルが詰まっ
た後、電子はdオービ
タルに順番に入る

例外:

d⁵とd¹⁰電
子配置は球
対称であり、
3d⁴4s²や
3d⁹4s²より
も安定にな
る。

23

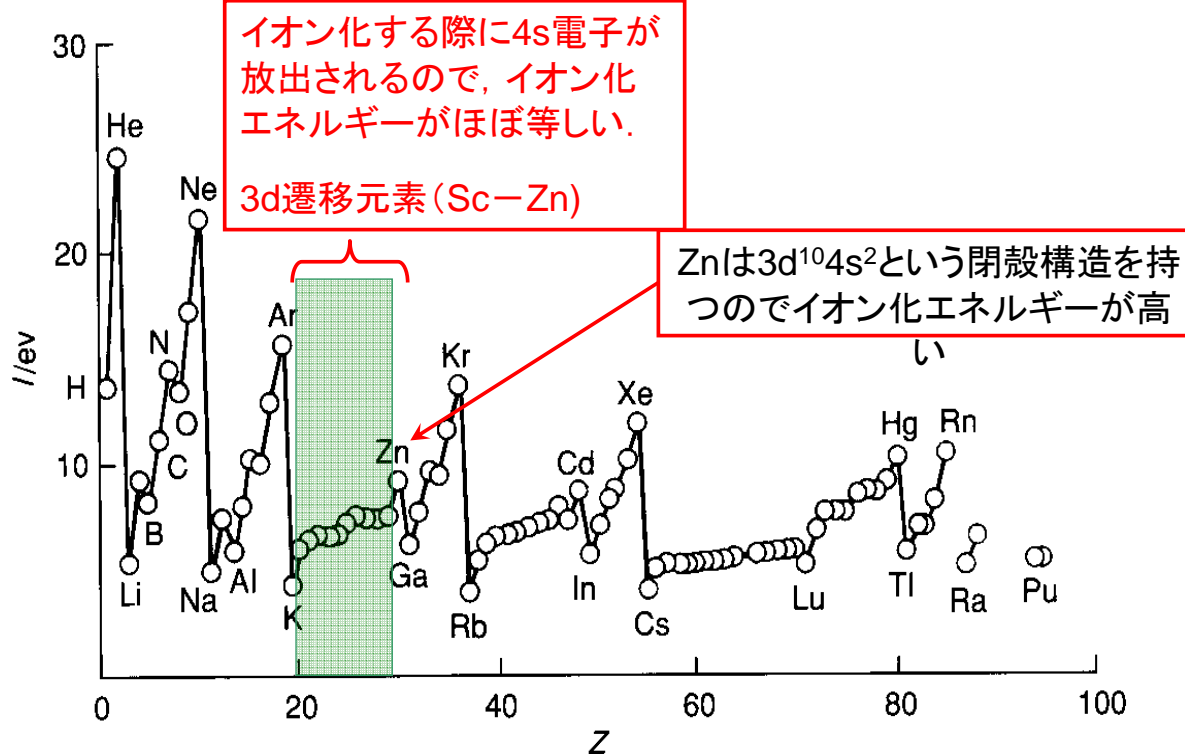


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対し
てプロットしたもの.

24

元素の周期表

3d遷移金属元素

Periodic Table of the Elements

1	IA	1	H	IIA	2	He
2		3	Li	4	Be	
3		11	Na	12	Mg	
4		19	K	20	Ca	
5		37	Rb	38	Sr	
6		55	Cs	56	Ba	
7		87	Fr	88	Ra	

5	6	7	8	9	10
B	C	N	O	F	Ne
13	14	15	16	17	18
Al	Si	P	S	Cl	Ar
31	32	33	34	35	36
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
49	50	51	52	53	54
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
81	82	83	84	85	86
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	110	111	112

* Lanthanide Series
+ Actinide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

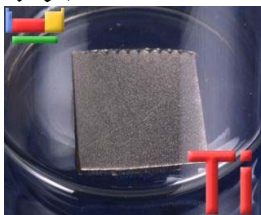
ランタニド
アクチニド

3d遷移元素

スカンジウム



チタン



バナジウム



クロム



マンガン



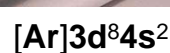
鉄



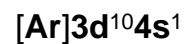
コバルト



ニッケル



銅



- WebElementsTM Periodic table (<http://www.webelements.com/>) より

原子番号 元素記号

電子配置

31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
33	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
34	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
36	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶

電子はpオービタルに順番に入る



27

4d遷移元素 (Y-Pd)

原子番号 元素記号

電子配置

37	Rb	[Kr] 5s ¹
38	Sr	[Kr] 5s ²
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²
40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²
41	Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹
42	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²
44	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹
45	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹
46	Pd	[Kr] 4d ¹⁰
47	Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
48	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²

電子は4sオービタルに順番に入る



5sオービタルが詰まった後、電子はdオービタルに順番に入る

例外:

d⁵とd¹⁰電子配置は球対称であり、4d⁴4s²や4d⁹4s²よりも安定になる。

28

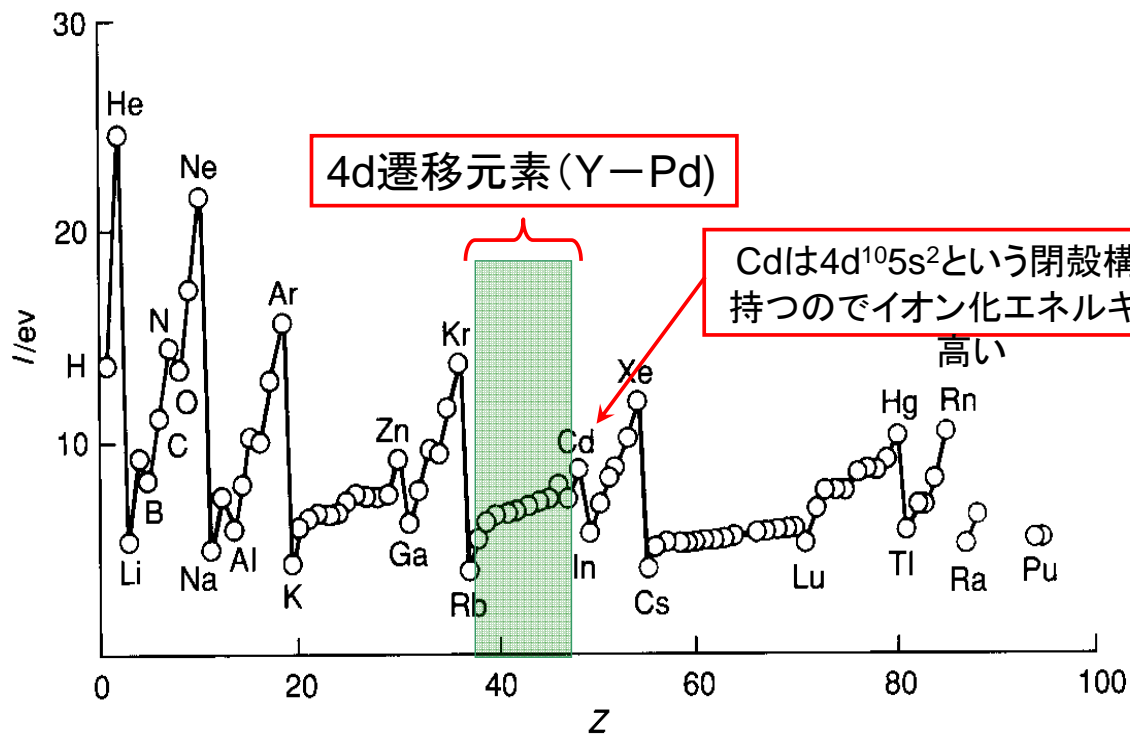


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

ランタニド(稀土類元素)La-Yb

原子番号	元素記号	電子配置
57	La	[Xe] 5d6s ²
58	Ce	[Xe] 4f5d6s ²
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d6s ²
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²

6sオービタルが詰まった後、電子は4fオービタルに順番に入る

例外:

f⁷電子配置は球対称であり、4f⁸よりも安定になる。

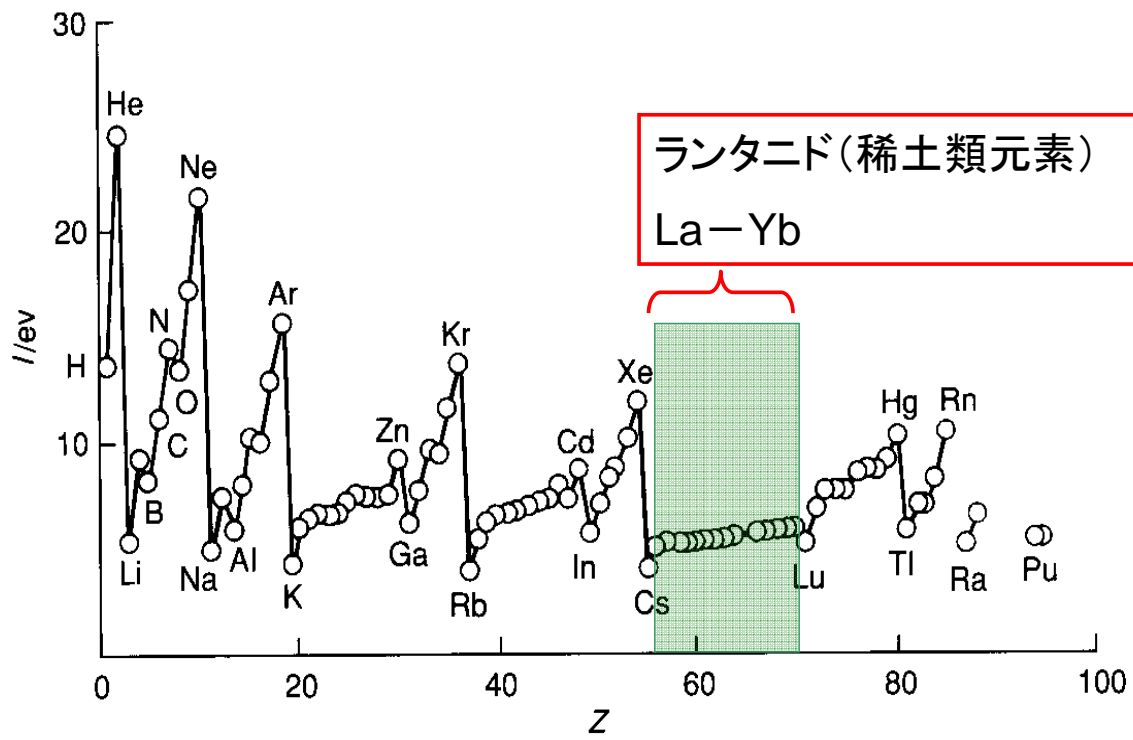


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

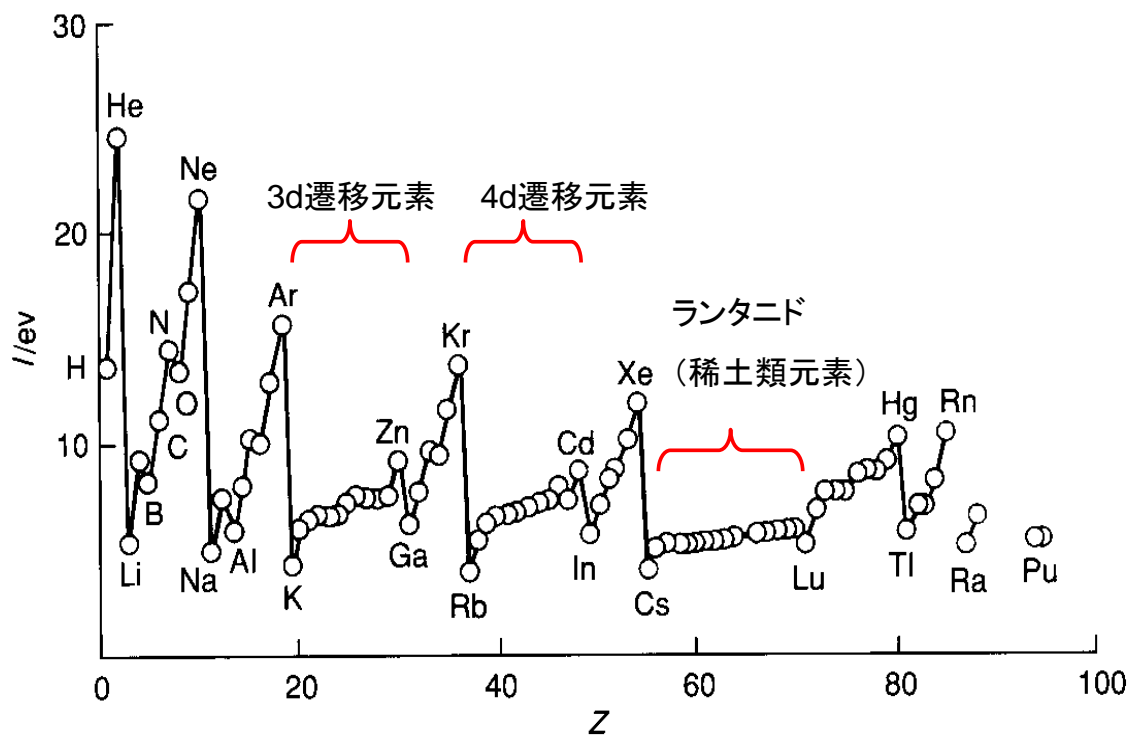


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

種々の化学結合(と大ざっぱな説明)

(1) **共有結合** 電子を1つ持つオービタルどうしの重なりによって形成される結合. 例: 水素分子 **H:H**

(2) **イオン結合** 陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合. 例: 塩化ナトリウム **Na⁺ + Cl⁻**

(3) **配位結合** 電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される結合. 例: アンモニウムイオン **NH₄⁺ (H⁺ ← :NH₃)**

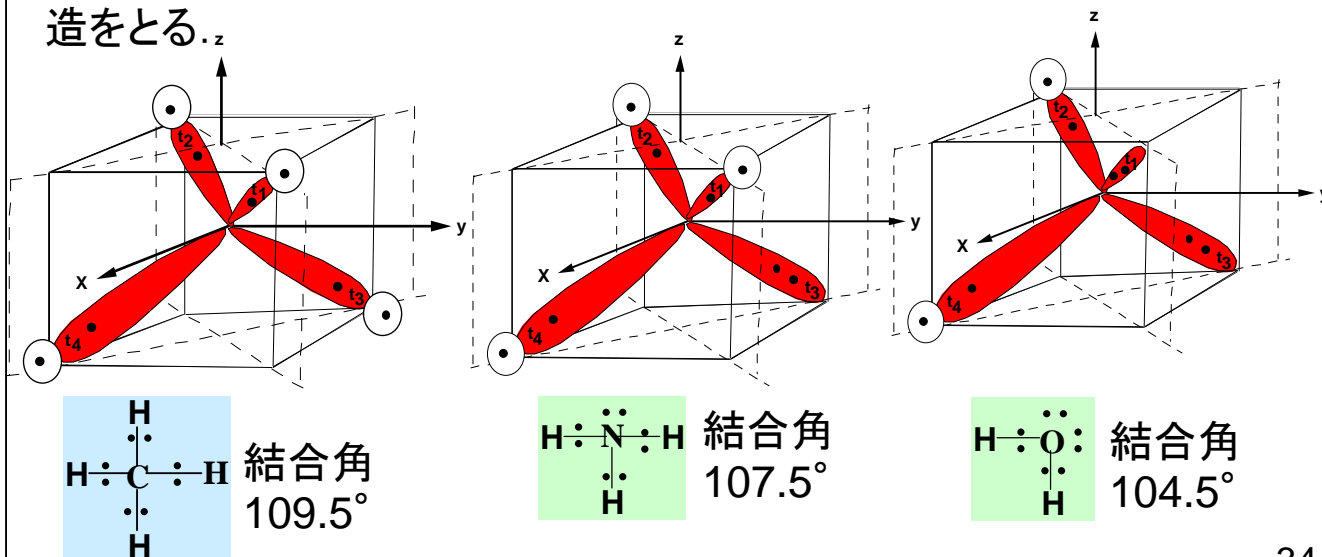
(4) **金属結合** 共有結合の特殊な形であり, 違いは無数の原子が結合していることと, 結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく自由に動ける(自由電子)という点である.

(5) **水素結合** 電気陰性度の高い2個の原子が水素原子を介して結びつく化学結合. 例: 水 **H-O-H^{δ+}...^{δ-}:OH₂**

33

(1) 共有結合

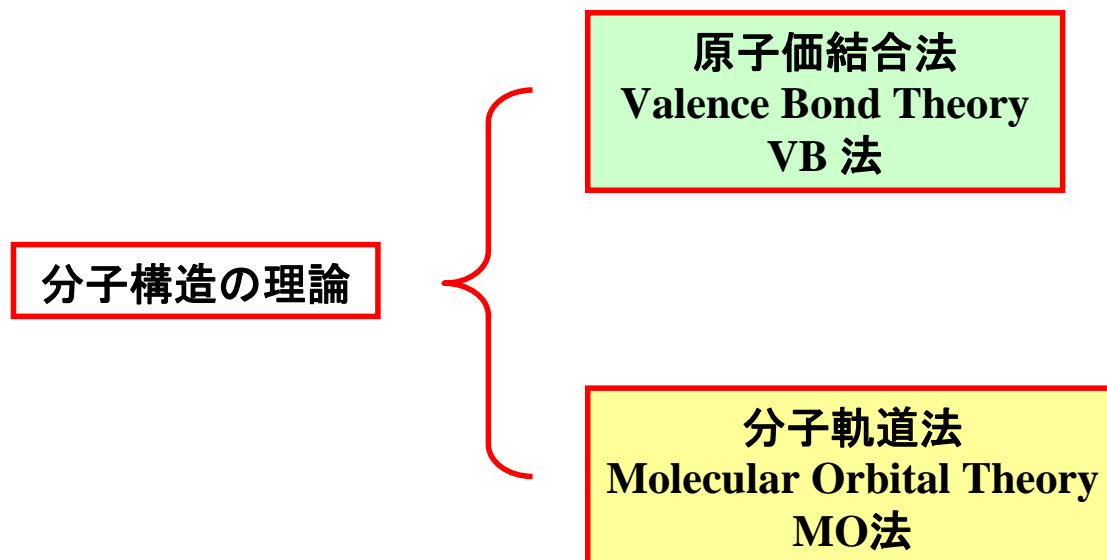
電子を1つ持つオービタルどうしの重なりによって, 2つの原子の間に形成される結合. 2つの電子は, それぞれの原子に属している(つまり, 共有している)と考える. 共有結合には方向性があり, メタンが正四面体構造をとったり, アンモニアが三角錐型の構造をとる.



34

11章 分子構造

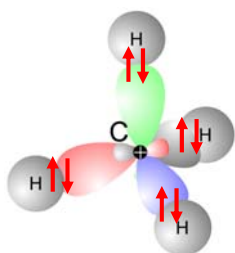
化学結合の理論には、原子価結合法と分子軌道法の2つの考え方がある、



(1) 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)

スレーターやポーリングによる多電子系への拡張



CH₄: 炭素のsp³混成オービタルと水素の1sオービタルの重なりと、スピン対形成によってσ結合が形成される。

VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。

スピン対形成、σ結合とπ結合、混成などの用語が導入された。

結合している原子核どうしを結ぶ軸の回りに円筒形の対称性を持つ分子オービタルを σ オービタル という。これは、結合軸回りの角運動量がゼロであることを表わしている。

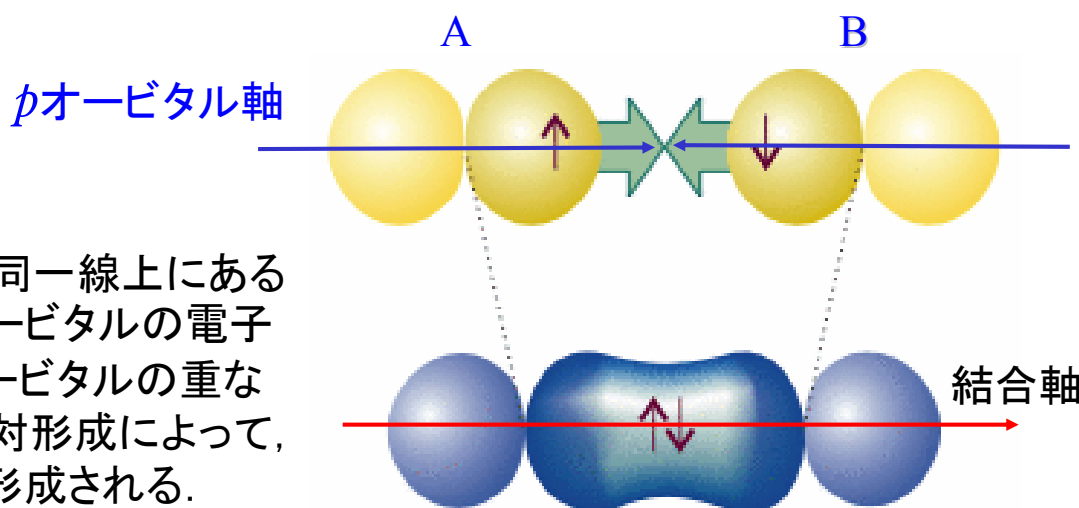


図11・3 同一線上にある2つの p オービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 σ 結合が形成される。

一方、エチレンやベンゼンのような π 共役系分子の π 分子オービタルは、結合軸回りの角運動量が1であることを意味しており、原子オービタルを軌道角運動量で区別して s, p, d, \dots と呼ぶのに対応している(分子オービタルの場合はギリシャ文字 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ で表わす)。

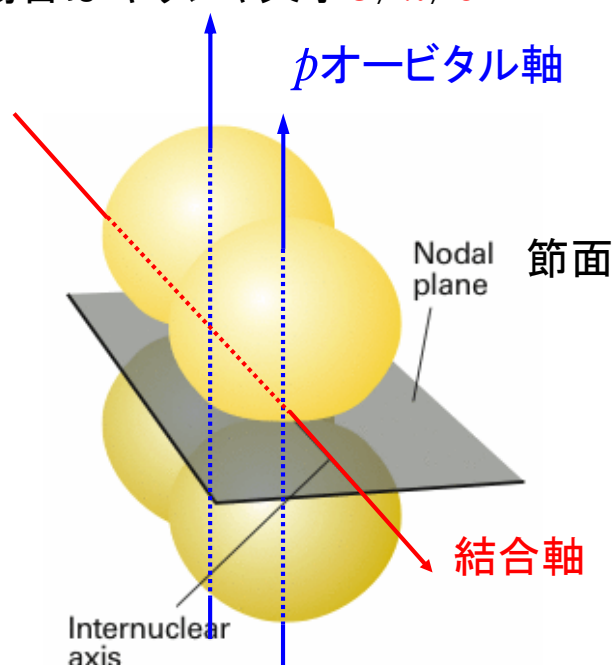


図11・4 結合軸に垂直な軸を持つ p オービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって π 結合ができる。

VB法の特徴は、電子がスピン対を形成することと、それによって、核間領域に電子密度の蓄積が起こることである。

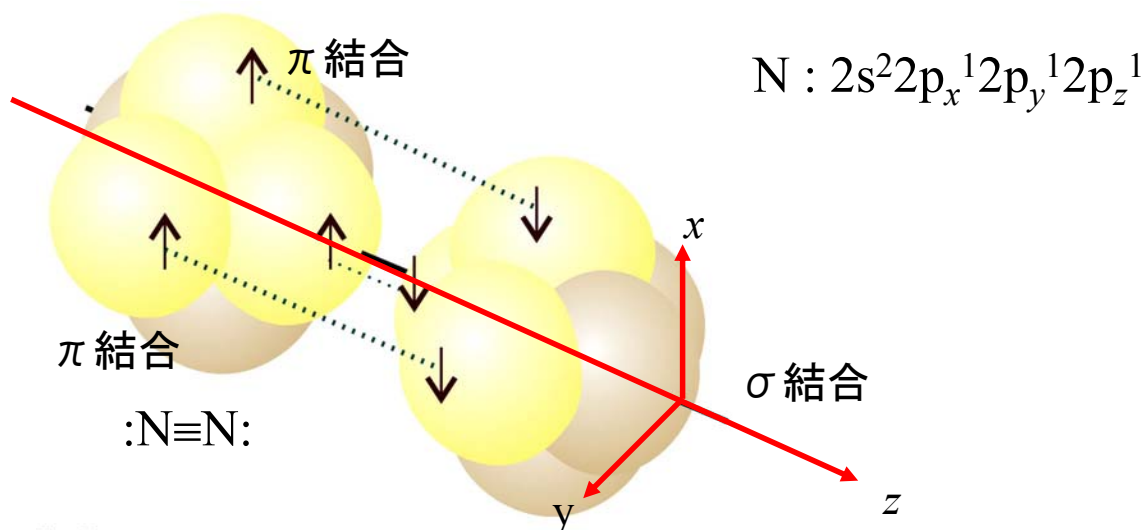


Figure 11-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・5 窒素分子における結合の構造. σ 結合1個と π 結合2個がある. 総合的な電子密度は, 結合軸の回りに円筒対称を持っている. 同一線上にある2つの p オービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって, σ 結合が形成される.

11・2 多原子分子

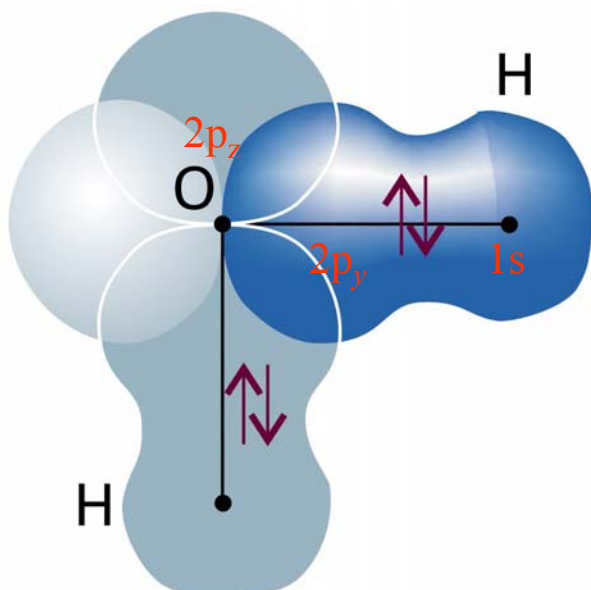
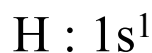
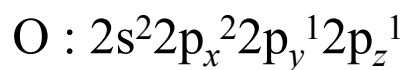


Figure 11-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・6 原子価結合法による H_2O 分子の結合の様子を表したものの. おのおのの σ 結合は, $\text{H}1s$ オービタルと $\text{O}2p$ オービタルの1個が重なることによってできる.



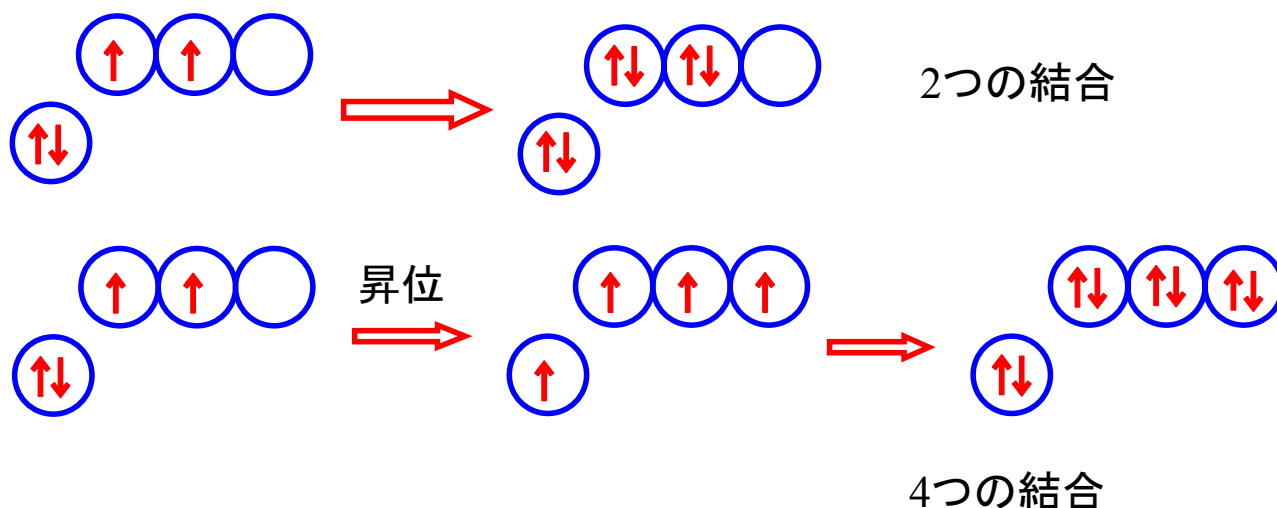
VB法によると, 水分子は直角に折れ曲がっていることになる.

しかし, 実際の結合角は 105° である.

(a)昇位

例: 炭素原子 $C : 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

VB法では, 炭素原子は2つの結合を作るはずであるが, 実際は4つの結合を作る. これは, $2s$ 電子の1つが $2p_z$ へ昇位したと考えれば, $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ となって, 4つの結合を説明できる.



(b)混成

(a)の説明では, 3つの $C2p-H1s$ 結合と1つの $C2s-H1s$ 結合ができることになる. しかし, 実際には4つの $C-H$ 結合は等価である. そこで, 1つの $C2s$ オービタルと3つの $C2p$ オービタルから4つの等価な sp^3 混成オービタルが作られると考える. そして, これらのオービタルは正四面体の頂点方向を向いている.

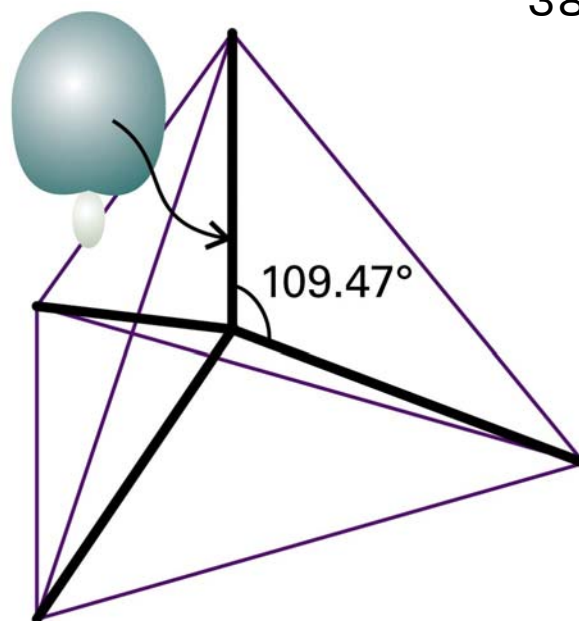
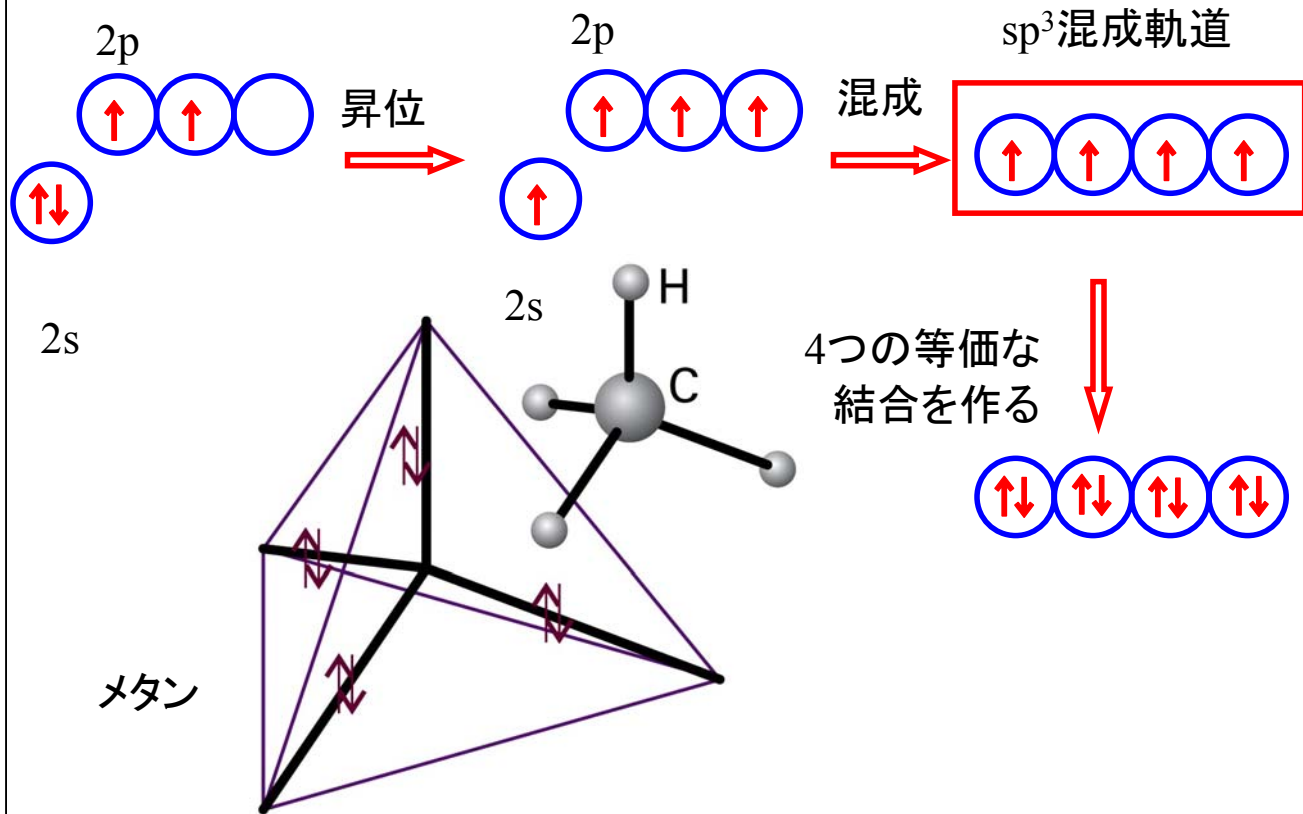
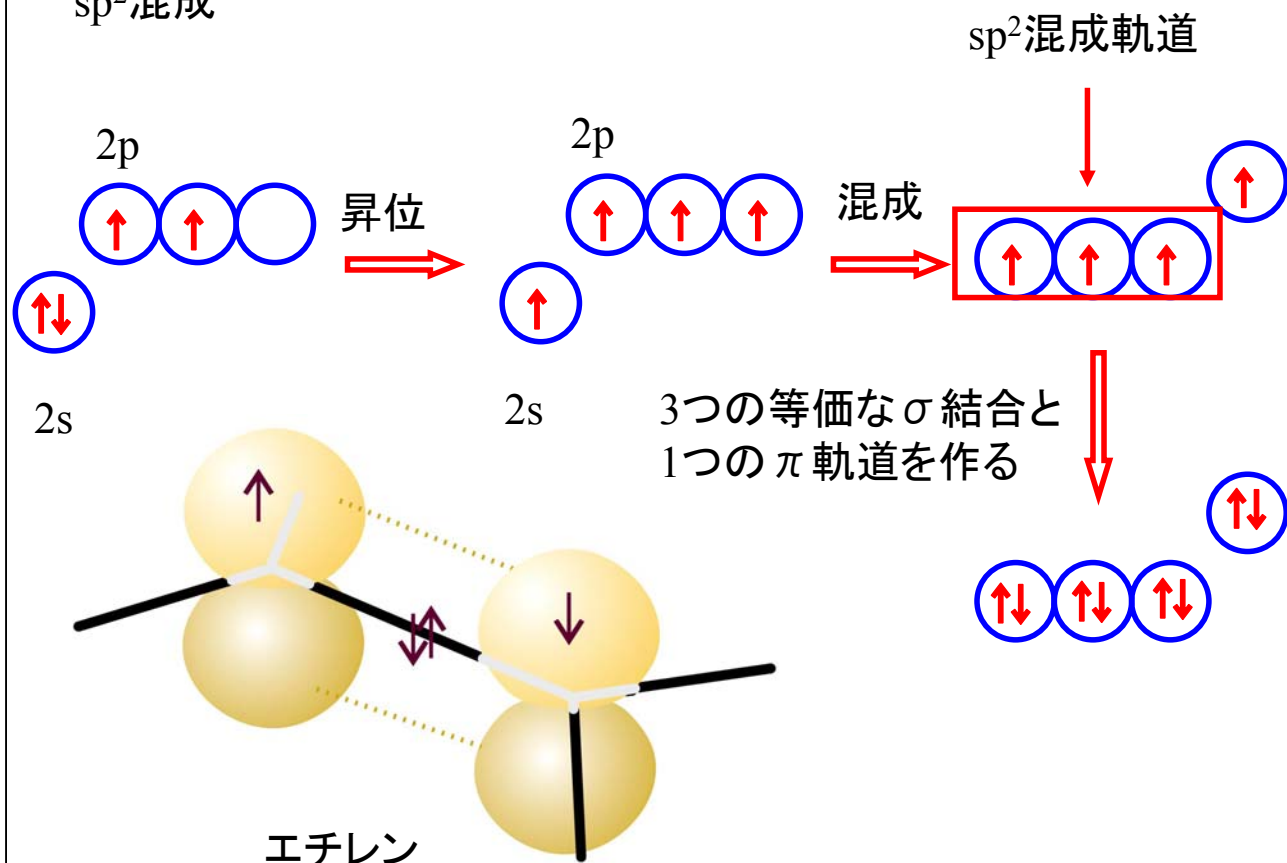


Figure 11-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11.7 同じ原子上の s オービタルと p オービタルが重なり合うことによってできる sp^3 オービタル.

sp³混成Figure 11-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paulasp²混成Figure 11-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

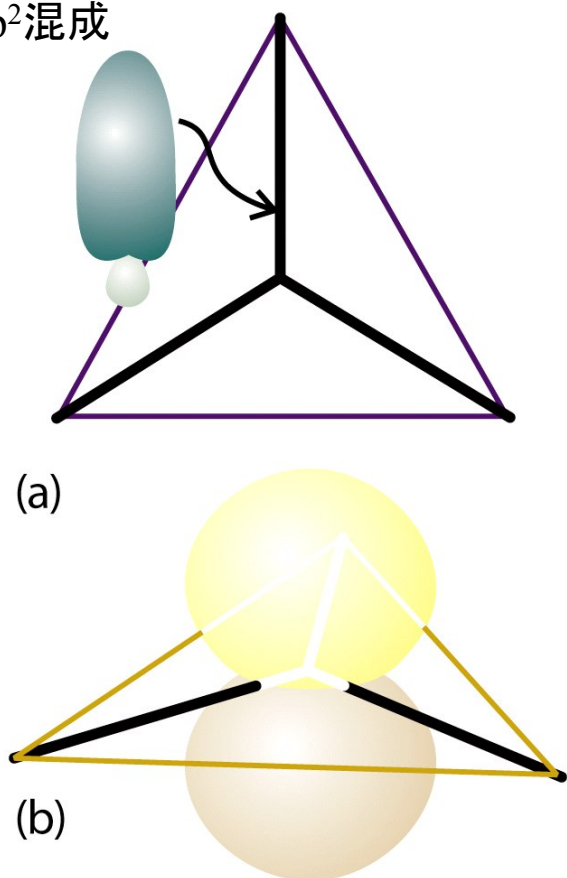
sp²混成

図11. 10 (a)sオービタル1個とpオービタル2個が混成して, 正三角形の頂点に向かう3個の等価なオービタルを形成できる. (b)混成せずに残されたpオービタルはこの面に垂直である.

Figure 11-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sp混成

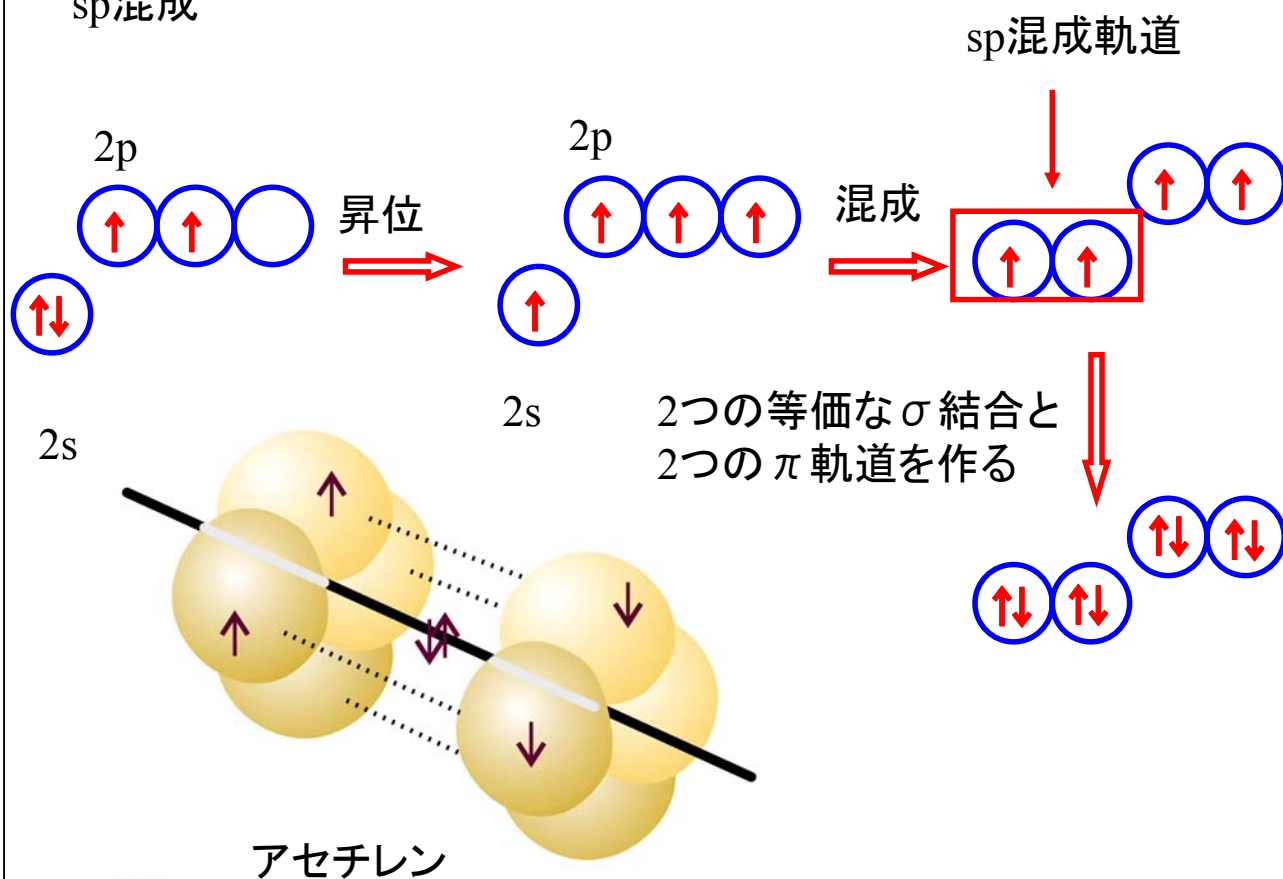


Figure 11-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

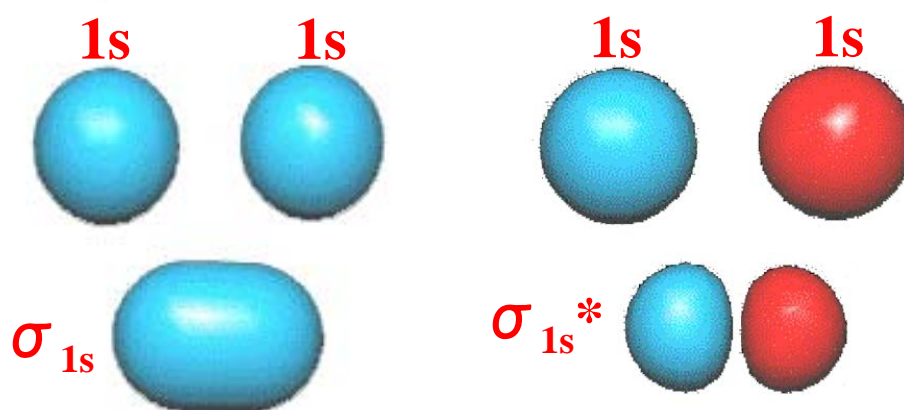
(2) 分子軌道法(Molecular Orbital Theory)

MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして取り扱う。



VB法の考え方は、有機化学になじみ深い化学構造式に類似しているところから、有機化学に多く取り入れられるようになった。しかし、コンピュータを用いてエネルギー計算をしたり、最安定構造を決定する場合、VB法はMO法よりもかなり複雑であるため、MO法が多く利用されている。

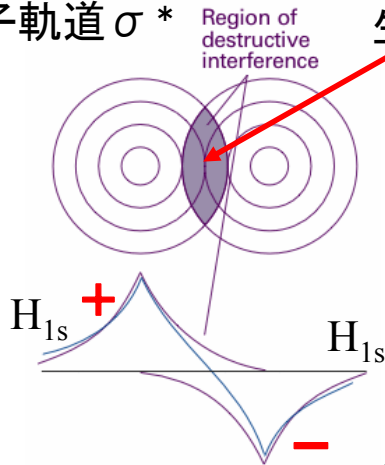
MO法による水素分子の表し方



$$\Psi_+(1) = 1s_A(1) + 1s_B(1) \quad \Psi_-(1) = 1s_A(1) - 1s_B(1)$$

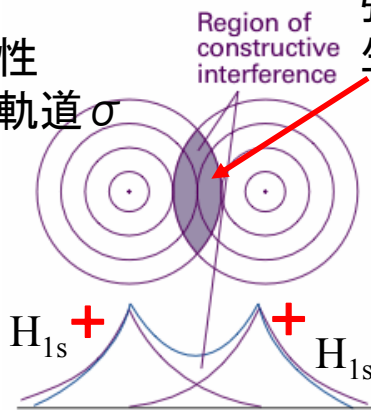
結合性分子軌道 σ_{1s} 反結合性分子軌道 σ_{1s}^*

反結合性
分子軌道 σ^*

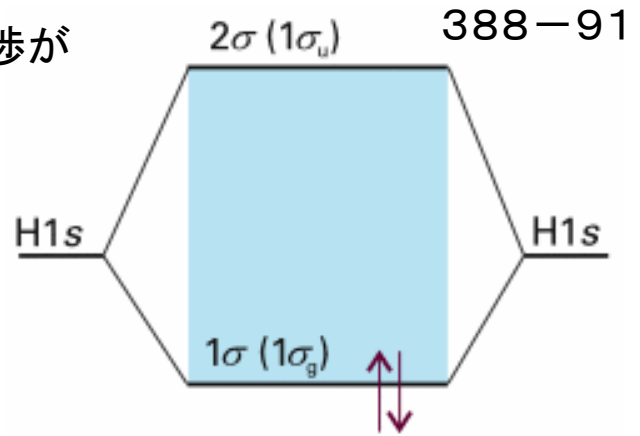


弱めあう干渉が
生じる領域

結合性
分子軌道 σ



強めあう干渉が
生じる領域



H_{1s} オービタルの重なりから作られた分子オービタル

2つの孤立した水素原子よりも、水素分子を形成する方が安定である。分子オービタルは分子全体に広がっており、電子はどちらかの原子に局在していない。

(a)

原子核-電子間引力

(b)

強め合う相互作用領域



弱め合う相互作用領域

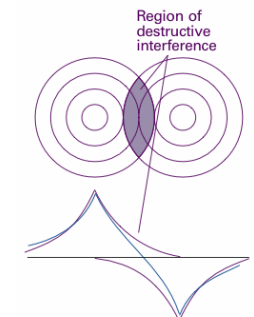
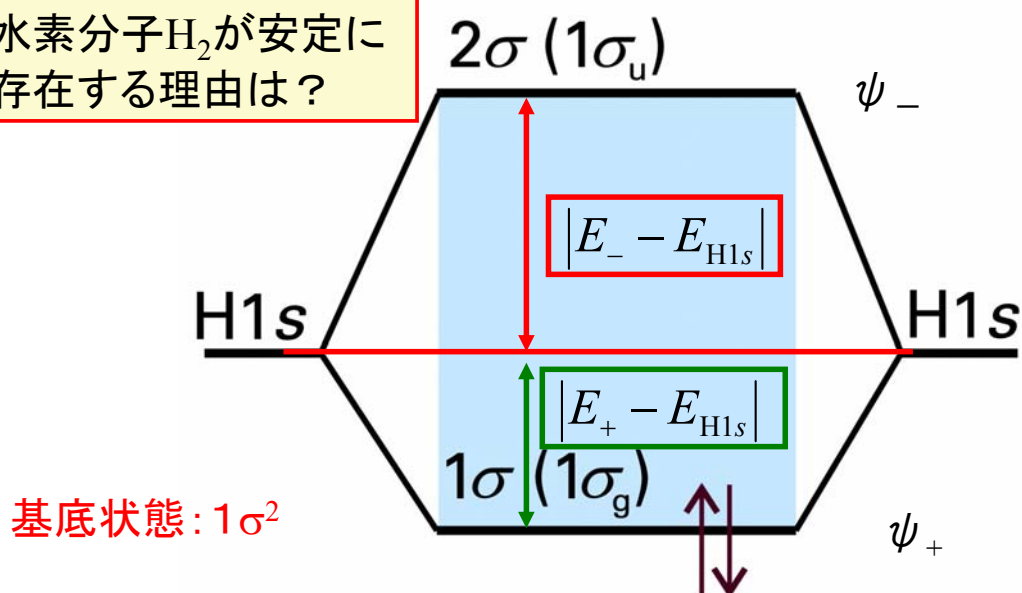


Figure 11-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・21 (a)結合効果と(b)反結合効果. (a)結合オービタルでは原子核は原子核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが, (b)反結合オービタルでは核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる.

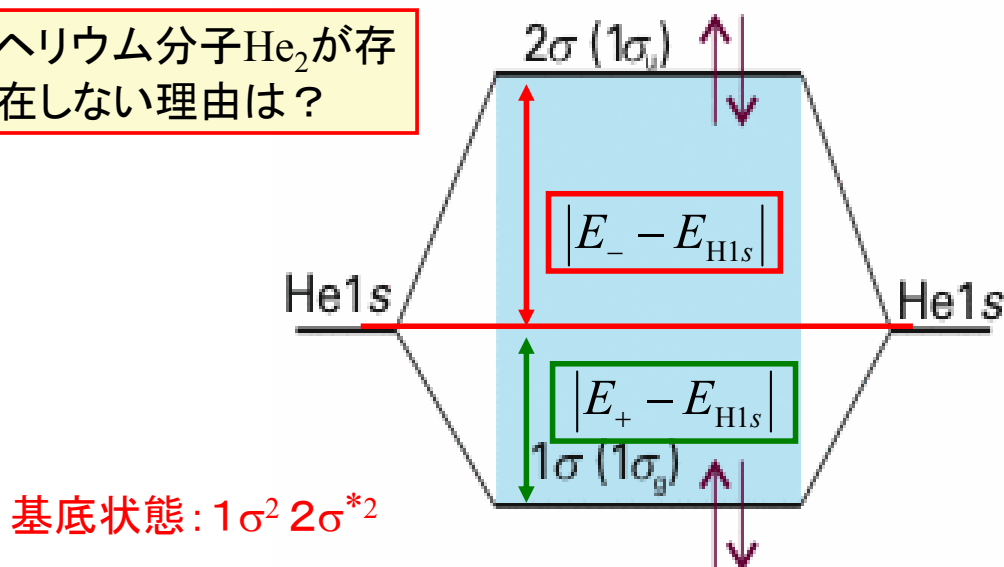
水素分子 H_2 が安定に存在する理由は？



$E_+ - E_{H1s} < 0$ であるから, $E(\text{水素分子}) < E(\text{水素原子}) \times 2$

図11・23 H1sオービタルの重なりから作られた水素分子の分子オービタルのエネルギー準位図. 水素分子のエネルギーは2つの孤立した水素原子のエネルギーの和より低いので安定な水素分子を形成する.

ヘリウム分子 He_2 が存在しない理由は？



$$|E_- - E_{H1s}| > |E_+ - E_{H1s}|$$

図11・24 Heの1sオービタルの重なりから作られたヘリウム分子の分子オービタルのエネルギー準位図. ヘリウム分子のエネルギーは2つの孤立したヘリウム原子のエネルギーの和より高くて不安定なのでヘリウム分子を形成しない.

11・4 二原子分子の構造

(d)等核二原子分子の結合

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を、それぞれ n と n^* とすると、

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

を**結合次数**という。結合次数が大きいほど、結合強度が大きく、結合は短い。

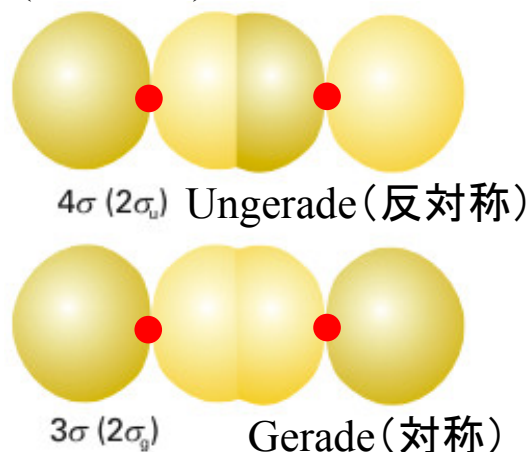
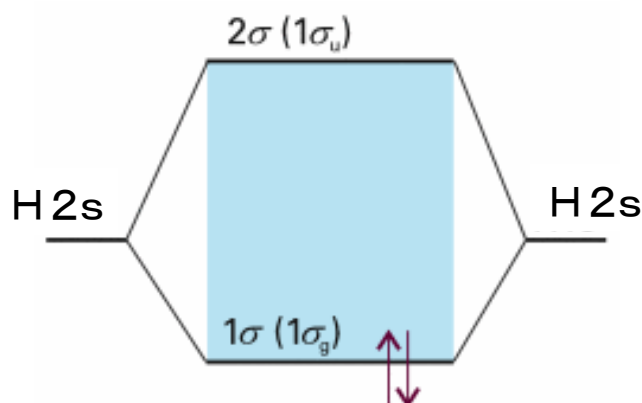
結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

○周期表第2周期の二原子分子

初歩的な取り扱いでは、内側の電子は無視し、原子価殻のオービタルを使って分子オービタルを作る。第2周期では、原子価殻は2sと2pである。

エネルギーの異なる2sと2p_zを別々に取り扱うことができる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi = c_{A2s} \psi_{A2s} \pm c_{B2s} \psi_{B2s} \quad (1\sigma \text{と} 2\sigma^*) \\ \psi' = c_{A2pz} \psi_{A2pz} \pm c_{B2pz} \psi_{B2pz} \quad (3\sigma \text{と} 4\sigma^*) \end{array} \right.$$



(b) π オービタル

次に、結合軸に垂直な $2p_x$ と $2p_y$ オービタルを考える。これらは、側面どうしで重なり合って π オービタルを作る。

π オービタルは、最大の重なりが結合軸を離れたところで起こるので、 σ オービタルよりも結合性が弱くなる。

したがって、 σ オービタルの方が、エネルギーが低く、分子オービタルのエネルギー準位図は図11・31のようになると考えられる。

$$\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$$

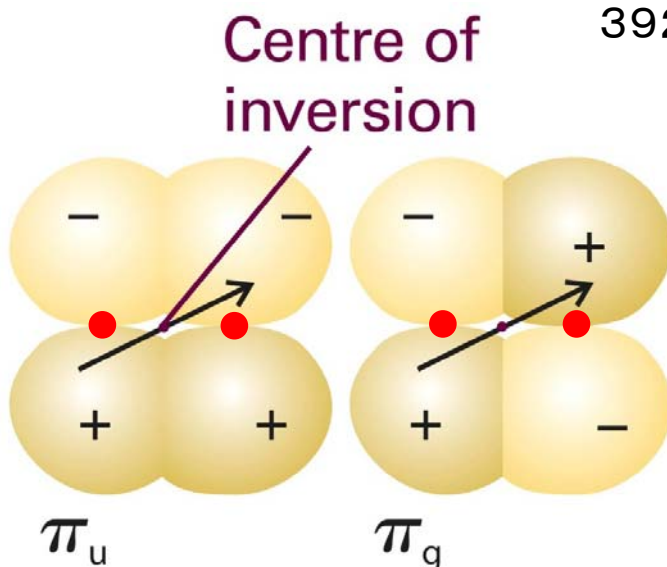


Figure 11-27
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

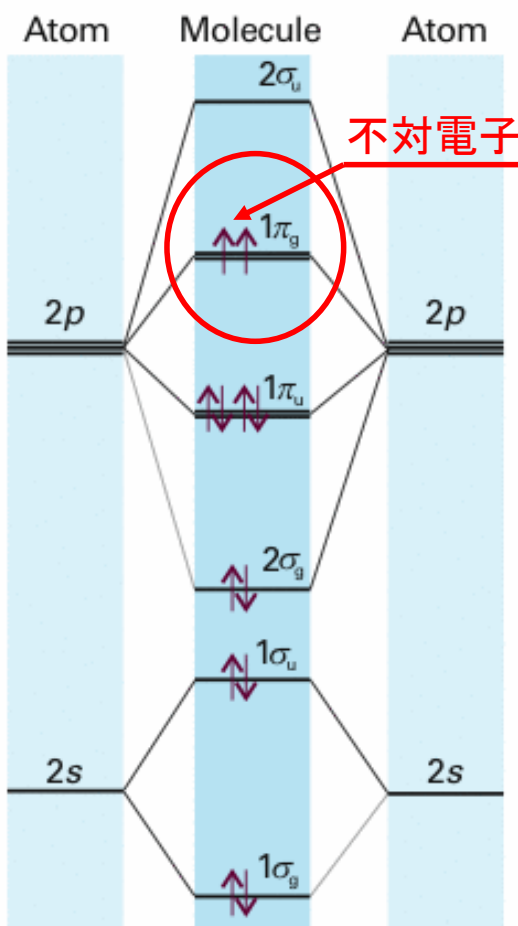


図11・31 等核二原子分子 O_2 の分子オービタルエネルギー準位図

この準位図は、 O_2 と F_2 に対して当てはまる。 O_2 では不対電子になる。

$2s$ と $2p_z$ を別々に取り扱うことができるとは限らず、エネルギーがこの図のような順序であるという保証はない。

実験と詳細な計算によって、図11・32のように、この順番が第2周期の途中で入れ替ることが示される。

第2周期の N_2 までの二原子分子では、図11・33のエネルギー準位図が当てはまる。

$$\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$$

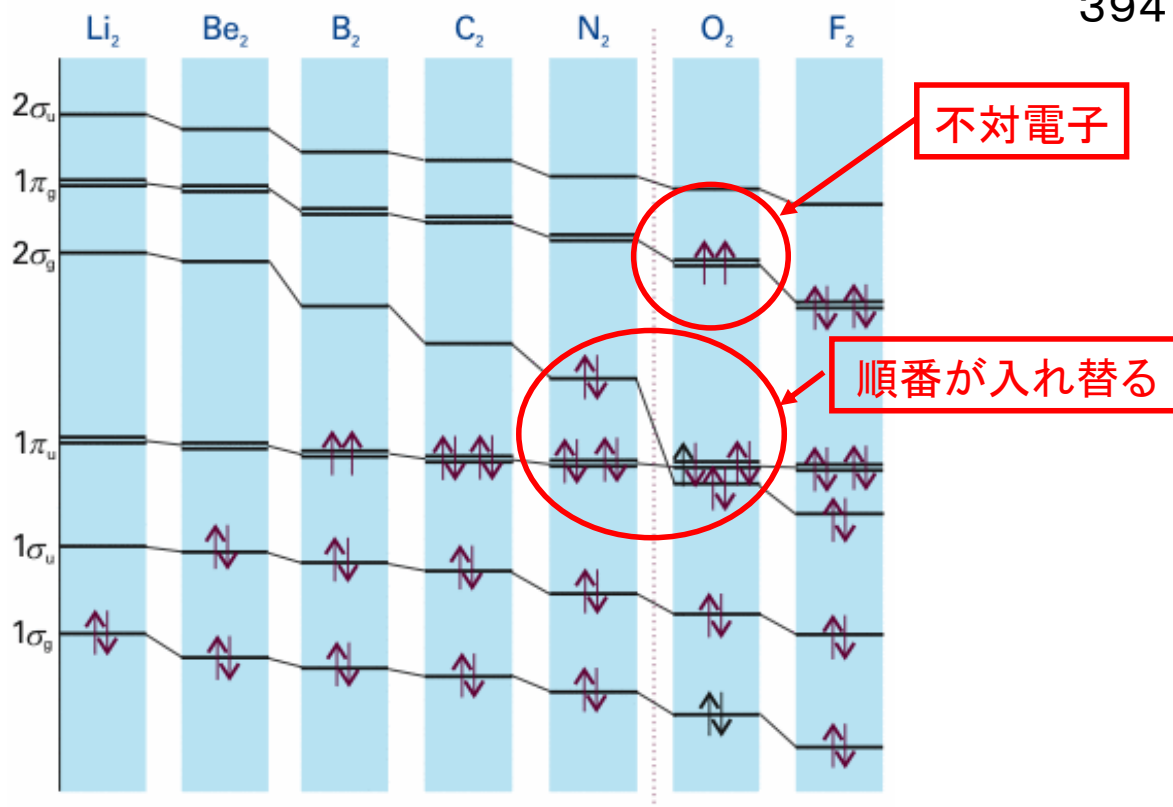


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子のオービタルエネルギーの変化

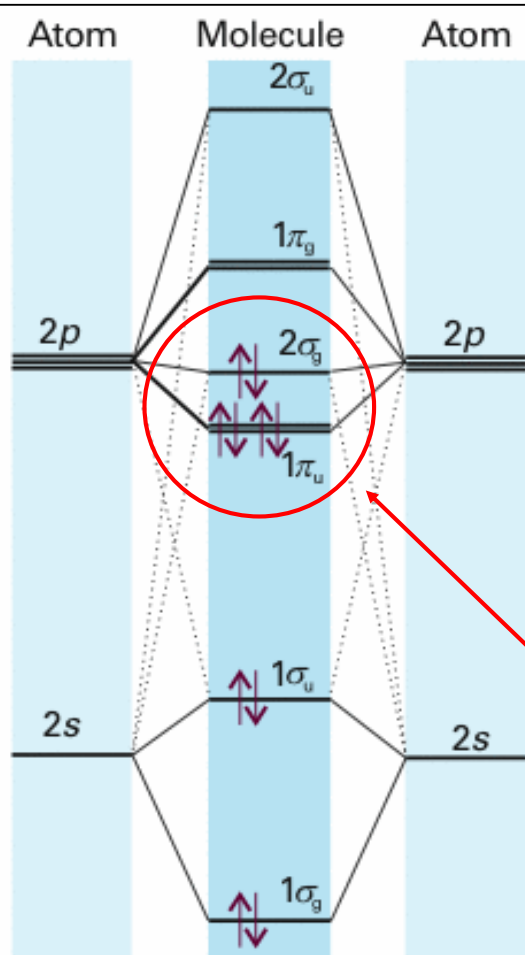


図11・33 第2周期の N_2 までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図 電子配置は N_2 の場合を示してある。

基底状態の電子配置は



である。

$n=8$, $n^*=2$ であるから、

結合次数 $b=(8-2)/2=3$

であり、三重結合となる。

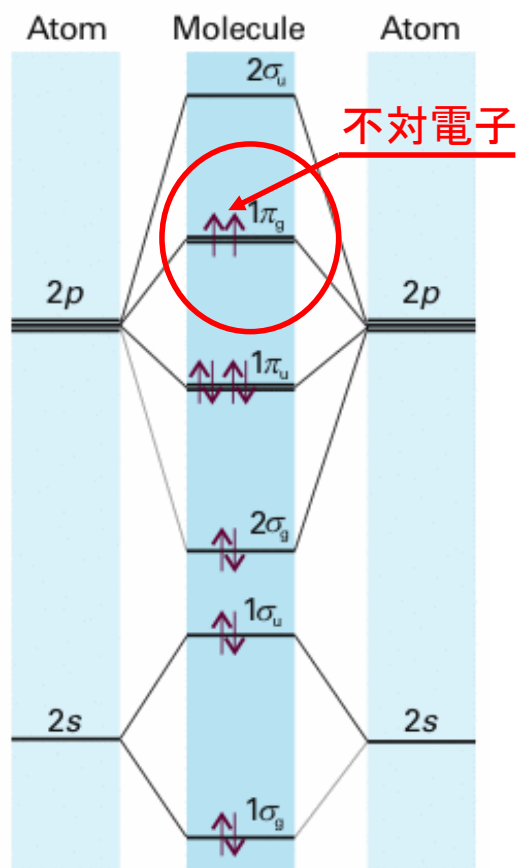


図11・31 等核二原子分子O₂の分子オービタルエネルギー準位図

基底状態の電子配置は



である。 $n=8$, $n^*=4$ であるから、

$$\text{結合次数 } b = (8-4)/2 = 2$$

であり、二重結合となる。

電子は異なるオービタルにあるので、スピンは平行であり、不対電子を2つ持ち、O₂分子は常磁性である。そのため、正味のスピン角運動量は $S=1$ であり、 $2S+1=3$ 、すなわち、三重項状態にある。

分子	電子配置	結合次数 b	結合解離エンタルピー ΔH° /kJmol ⁻¹ (†)
N ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$	3	945
O ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	2	497
F ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4}$	1	155
Ne ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4} 2\sigma_u^{*2}$	0	-

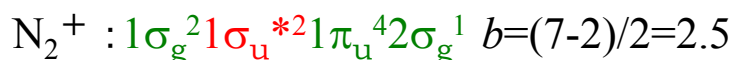
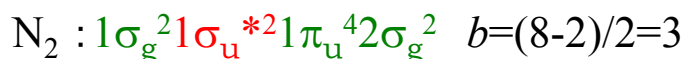
仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり、実際には分子を作らず、単原子分子として存在することと一致する。

†: 表11.3a (p A53)

例題 11・2 分子とイオンの相対的な結合強度を調べる

N_2^+ と N_2 では、どちらが解離エネルギーが大きいか。

[解答] 電子配置と結合次数 b は以下のとおりである。

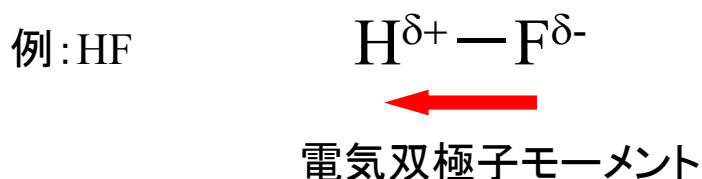


カチオンでは結合オービタルの電子が1つ取り去られる。したがって、カチオンの方が結合次数が小さいので、解離エネルギーも小さいと予想される。

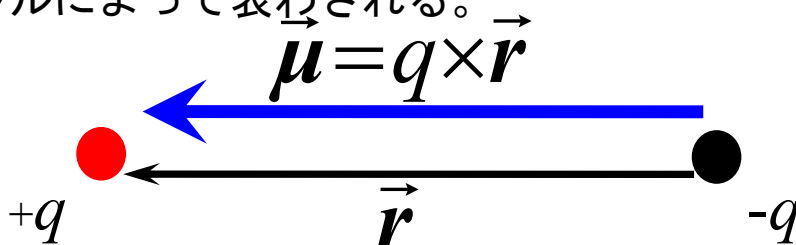
実際の解離エネルギーは、 N_2 で 945kJmol^{-1} 、 N_2^+ では 842kJmol^{-1} であり、 N_2 の方が解離エネルギーが大きい。

11・5 異核二原子分子

異核二原子分子では、共有結合における電子分布は、対等に分配されない。そのため、極性結合ができる。



等しい大きさの正および負の電荷 $\pm q$ が距離 r だけ離れているものを電気双極子という。双極子モーメント μ は、 qr の大きさと、負の電荷から正の電荷へ向かう方向を持ったベクトルによって表わされる。



(a)極性結合

二原子分子ABの分子オービタル ψ は

$$\psi = c_A A + c_B B$$

結合の種類	結合における	
	Aの割合	Bの割合
純粋な共有結合 A_2 (等核二原子分子A=B)	0.5	0.5
純粋なイオン結合 A^+B^-	0	1
極性結合 $A^{\delta+}B^{\delta-}$	$ c_A ^2 <$	$ c_B ^2$

極性結合では、

イオン化エネルギーが小さい方が、反結合オービタルに、
イオン化エネルギーが大きい方が、結合オービタルに、

寄与が大きい。

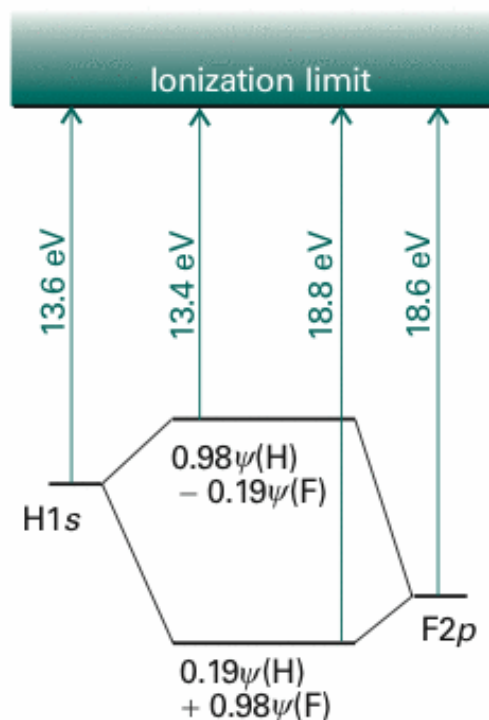
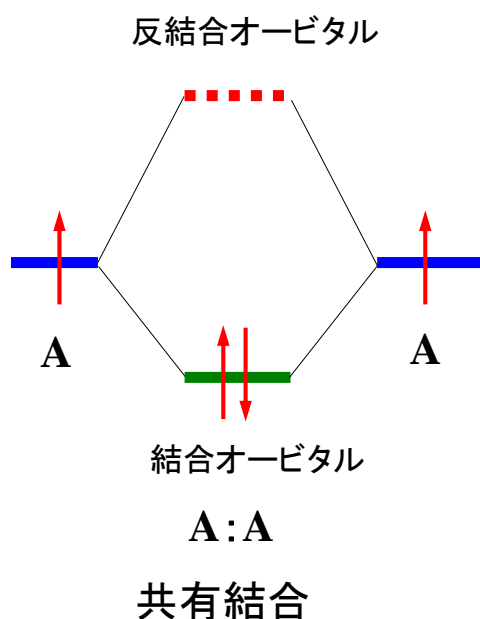


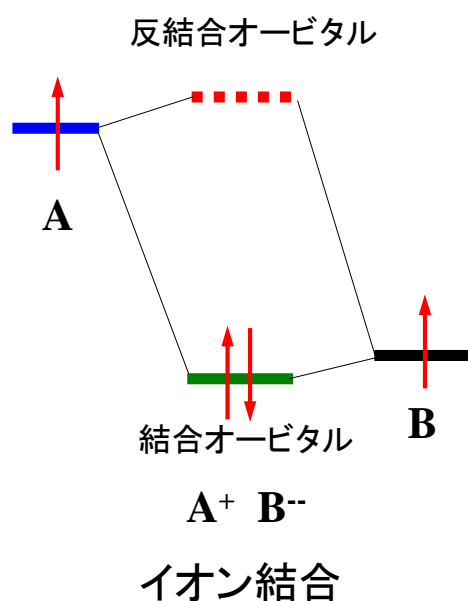
図11・36 H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位。

等核二原子分子



同じ元素同士の結合の場合が最も結合効果が大きく共有結合となる

異核二原子分子



異なる元素同士の結合の場合は、軌道エネルギーが大きく違うので電荷移動が生じ、イオン結合となる

65

(b) 電気陰性度

398

(1) ポーリングの電気陰性度 χ_P

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \left\{ D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) \right\}^{1/2}$$

ここで、 D は結合解離エネルギーである。

(2) マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{1}{2} (I + E_{ca})$$

ここで、

I は元素のイオン化エネルギー、

E_{ca} は元素の電子親和力、

である。ポーリングの電気陰性度とマリケンの電気陰性度との関係

$$\chi_P \cong 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$$

元素名	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

元素	H	C	N	O	F	Cl	Cs
χ_P	2.2	2.6	3.0	3.4	4.0	3.2	0.79

ハロゲン化合物の双極子モーメント

	HF	HCl	HBr	HI
μ/D	1.826	1.109	0.828	0.448

$1D=3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

HFとHClを比べると:

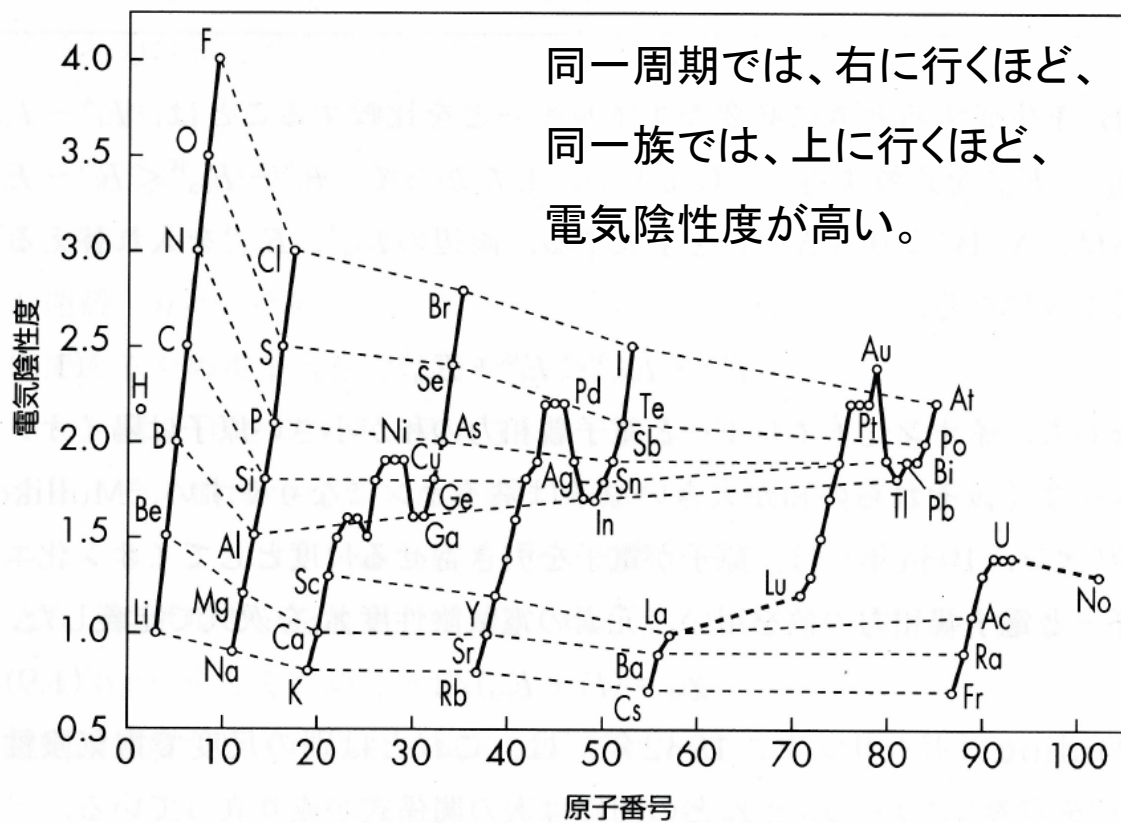
HFは電気陰性度の差が大きく、分極が大きい。イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい。

HClは電気陰性度の差が小さく、分極が小さい。共有結合性であるために双極子モーメントが小さい。

Table 11.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

H							He
2.20	大						
3.06	→						
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	<i>1.57</i>	<i>2.04</i>	<i>2.55</i>	<i>3.04</i>	<i>3.44</i>	<i>3.98</i>	
1.28	<i>1.99</i>	<i>1.83</i>	<i>2.67</i>	<i>3.08</i>	<i>3.22</i>	<i>4.43</i>	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	<i>1.31</i>	<i>1.61</i>	<i>1.90</i>	<i>2.19</i>	<i>2.58</i>	<i>3.16</i>	
1.21	<i>1.63</i>	<i>1.37</i>	<i>2.03</i>	<i>2.39</i>	<i>2.65</i>	<i>3.54</i>	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	<i>1.00</i>	<i>1.81</i>	<i>2.01</i>	<i>2.18</i>	<i>2.55</i>	<i>2.96</i>	3.0
1.03	<i>1.30</i>	<i>1.34</i>	<i>1.95</i>	<i>2.26</i>	<i>2.51</i>	<i>3.24</i>	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	<i>0.95</i>	<i>1.78</i>	<i>1.96</i>	<i>2.05</i>	<i>2.10</i>	<i>2.66</i>	2.6
0.99	<i>1.21</i>	<i>1.30</i>	<i>1.83</i>	<i>2.06</i>	<i>2.34</i>	<i>2.88</i>	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	<i>0.89</i>	<i>2.04</i>	<i>2.33</i>	<i>2.02</i>			

Data: Pauling values: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961); L.C. Allen and J.E. Huheey, *ibid.*, **42**, 1523 (1980). Mulliken values: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.



同一周期では、右に行くほど、
同一族では、上に行くほど、
電気陰性度が高い。

電気陰性度の周期性.

(2) イオン結合

原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいものがある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。イオン結晶の結晶格子において、**1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。**

○イオン結合の例: NaCl

Naのイオン化エネルギーは 496kJmol^{-1} と小さい。一方、Clの電子親和力は 348kJmol^{-1} と大きい。したがって、Naは Na^+ に、Clは Cl^- になりやすい傾向をもち、両者がクーロン引力で結合を作ってNaClとなる。

周期表の左側の元素はプラスイオンになる傾向がある。例えば, Na^+ 。

周期表]

典型非金属 典型金属 遷移金属

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.01																	2 He 4.00
2	3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 23.00	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.89	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.48	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc [99]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57~71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os [223]	77 Ir [223]	78 Pt [223]	79 Au [223]	80 Hg [223]	81 Tl [223]	82 Pb [223]	83 Bi [223]	84 Po [223]	85 At [223]	86 Rn [223]
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89~103 **	104 Unq [261]	105 Unp [262]	106 Unh [263]	107 Uns [262]	108 Uuo [264]	109 Uuh [265]	110 Uuq [266]	111 Uub [267]	112 Uub [268]	113 Uut [269]	114 Uuq [270]	115 Uup [271]	116 Uuq [272]	117 Uuh [273]	118 Uuo [274]
*	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97			
**	89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [239]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [252]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [256]	102 No [259]	103 Lr [260]			

中央にある炭素はイオンにならない。

周期表の右側の元素はマイナスイオンになる傾向がある。例えば, Cl^- 。

両端の元素同士はイオン性化合物
 Na^+Cl^-

EX

ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

電気陰性度がそれぞれ χ_A , χ_B である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる。

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1 パーセント	1.8	55 パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

ライナス・ポーリング
化学結合論入門
小泉正夫訳
共立出版(1968)

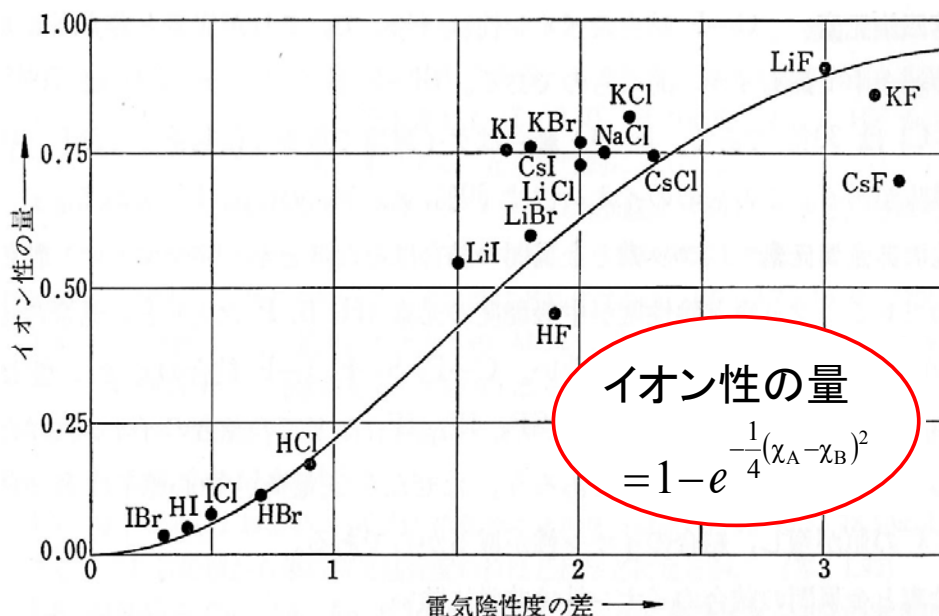


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。
 点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個
 の結合に対して書いてある。

2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ。フッ素と金属、あるいはH, B, Pなど χ が2近くの元素との結合の性質は大部分イオン性である。

6月10日, 学生番号, 氏名

(1) 原子価結合法と分子軌道法の違いを説明しなさい。

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを
 書いてください。