

「基礎現代化学」(2006年度夏学期月曜日2限 遠藤)

試験対策プリント

理科

一類 19 組シケ対基礎現代化学担当 齊藤翔平 (2005 年度オリジナル版)

2006 年度改訂 理科二三類 11 組シケ対基礎現代化学担当

2007 年度改訂 理科二三類 22 組シケ対基礎現代化学担当

目次

§ 1. 原子	1-1 元素の生成
	1-2 原子と電子
§ 2. 分子の形成	2-1 化学結合
	2-2 分子の形
	2-3 分子の中の電子
§ 3. 光と分子	3-1 物質の色
	3-2 分子を測る
§ 4. 化学反応	4-1 光反応
	4-2 結合の切り替え
	4-3 変化の方向
	4-4 反応速度と平衡
§ 5. 分子の集団	5-1 分子間に働く力
	5-2 分子システム

§ 1. 原子

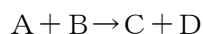
1-1 元素の生成

元素の生成 (H, He)

宇宙の始まりはビッグバンです。それにより、水素やヘリウムが誕生しました。

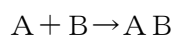
太陽系では一番多い元素は**水素**で、ついで**ヘリウム**です。リチウム以下の元素はずっと少ないです。

化学反応の条件

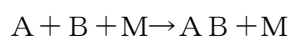


というタイプはエネルギー保存則とか、運動量保存則などにもみられます。

しかし、



という反応は起こらない。こういう反応を起こすためには必ず



とならなくてはならず、必ず第3体(ここではM)が必要です。

元素の生成 (Li~Fe)

星が重力で収縮することで内部の温度が上昇し、ある程度の温度以上になるとヘリウムより重い元素が誕生しま

す。

その過程が、**CNサイクル**です。ヘリウム核の核融合反応で炭素、酸素原子が生成されます。

一度炭素原子が誕生すると、効率的に陽子がHeになり、サイクルが完成します。

この反応で放出されるエネルギーで恒星は輝いて見えるのです。

下で示す結合エネルギーが大きな核ほど安定で、恒星中では⁵⁶Feまでが生成されます。

それ以上の重い元素は、**超新星爆発**で生成されます。

質量欠損

M : 原子の質量 Z : 原子番号 A : 質量数 m_e : 電子の質量 m_p : 陽子の質量 m_n : 中性子の質量
とすると

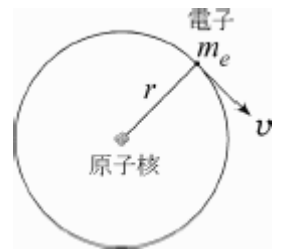
$$\Delta M = Z(m_e + m_p) + (A - Z)m_n - M$$

これが原子核の結合エネルギーになります。

$$E = \Delta M c^2 \quad (E : \text{エネルギー} \quad c : \text{光速})$$

原子の太陽系モデル

原子核からのCoulomb力を受けて、電子が原子核の周りを回っているという、高校の化学で学ぶ原子のモデルです。ただ、それには大きな問題点があります。

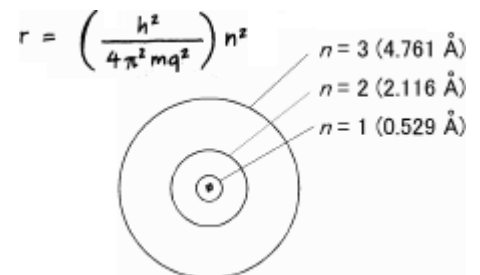


太陽系モデルの欠陥

太陽系モデルによれば、軌道半径はどんな値でも取り得ます。ということは、原子はいくらでも大きくなり得るということになってしまいます。本物の太陽系サイズにだっとなり得るわけです。これは、以下に述べる電子の‘量子化されている’波動としての振る舞いに矛盾します。水素原子が規則的なある特有のスペクトルを持つことも説明できません。

Bohrの水素原子モデル

水素原子の電子が描く円軌道の半径はとびとびの値を取り、それゆえ電子のエネルギーもとびとびの値をとります。ある軌道から他の軌道へ電子が遷移するときには、そのエネルギーの差に相当する光を吸収 or 放出します。Balmerがそのスペクトルを観測し、振動数にある規則性を見つけました。それぞれの元素について軌道半径が固有の値を取るのので、スペクトルも元素ごとに固有の値を取ります。



Bohrモデルの欠陥

- ① 軌道半径がとびとびの値しか取らない理由が説明できないこと
- ② 化学結合を説明できないこと
- ③ 複数の電子が存在する系には適用できないこと

量子化

古典力学の理屈では、電子の軌道半径はどんな値を取ってもいいはずですが、現に、惑星の軌道半径や衛星の軌道半径は任意の値を取りますから。ですが、原子のようなマイクロな世界では、そのような任意の値を取ることが許されない場合があります。そのような状態を「量子化されている」と言います。電子の軌道は量子化されています。

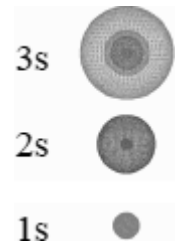
電子の波動性

では、なぜそのような現象が起こるのでしょうか。その理由をご存知の通り、電子の波動性に因ります。電子が波動性を持つことはダブルスリットを用いた実験によって説明できます。プリズムの右を通った電子と左を通った電子は干渉して、干渉縞を確認することができます。このとき、電子は粒子として存在していないので、存在位置を特定することはできません。ですから、電子が円軌道を描くというのはその存在位置を特定していることに他ならないので、それは誤りなのです。電子は波動として原子核を覆っていて、存在位置は確率分布として表すことしかできません。



波動関数(原子軌道)

電子は常に3次元の定在波(いわゆる定常波)として存在します。定在波の腹となる部分は電子の存在確率が高く、節となる部分には電子は存在しません。その確率分布を表すのが「波動関数」と呼ばれる3次元の関数です。今後「軌道」と言った場合は電子の存在確率を表す波動関数を意味します。正確には、波動関数の2乗が電子の存在確率を表します。



定在波の節の位置

s軌道というのは節が全てr座標上にある軌道、つまり、球形の軌道になります。1sは節が1つ、2sは節が2つ、3sは節が3つあります。エネルギーが高くなると動径方向の節の数が増していきます。

* 授業レジュメには波動関数を決める量子数としてn(全座標上にある節の数)、l(極角と方位角座標上にある節の数)、m(方位角座標上にある節の数に正負の符号をつけた数)が定義されていますが、この3つを決めると波動関数がひとつに決まるのだと思ってください、3次元の定在波だから3つのへんすうなんです。mになぜ負があるのかは、そもそも方位角が方向をきめるものなので、負になると方向がひっくりかえるんだな、ぐらいにおおざっぱに考えてよさそうです。気にしないで下さい。また、このとき軌道の形は変わっていないからひっくり返したら同じものになっても良さそうですが、量子論の世界では方向も重要な要素になるみたいで、同じものとして考えてはいけません。

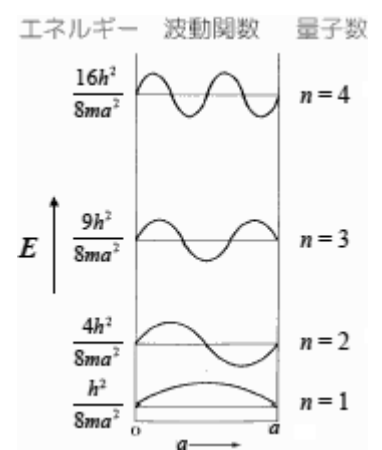
原子軌道の形

節の数が2つである場合を考えると、2s、2px、2py、2pz
以上4つの軌道が考えられます。節と節の間に、電子の存在確率が最も高くなる場所、存在確率の極大点があり、その極大点の集合を模式的に表したのが右の図です。もちろん軌道は曲面ではありませんが、電子の存在確率が極大となる点の集合は曲面になります。不自にへこんでいるところに節があると考えてください。



因みに、当たり前ですが節での波動関数の値の2乗、つまり電子の存在確率は0です。くびれた軌道の形だからって、くびれの狭い部分(節)を電子が通り抜けて移動するようなイメージは間違いです。電子は観測できるような軌道を描いて飛び回っているのではなくて、‘どのへんにどのくらいの確率で存在する’という記述のしかたをするものです。

まとめると、原子軌道は節の数とその位置のみで記述される波動関数だ、ということなのです。



1次元の波動関数

波動関数は3次元の関数ですが、簡単のために1次元で考えてみましょう。電子を1本の弦だと思えばいいのです。右図のように、弦は振動して定在波を作ります。量子数 n というのは節の数です。波動関数は $r > 0$ で定義されているので、左図の $a = 0$ は節とは考えません。波動の右端 a は $r = \infty$ に相当します。ここからわかることは、節の位置が決まれば原子軌道は1つに定まるということと、電子のエネルギーは原子軌道の節の数の2乗に比例して高くなるということです。

Bohr の解釈

波の変位が大きければ大きいほど電子の存在確率が高く、正に変位していても負に変位していても、変位の大きさが等しければ電子の存在確率は変わらないため、電子の存在確率は波動関数の2乗になります。よって、波動関数の2乗を全空間で積分すると1、つまり、空間のどこかに電子が存在していることを表します。

$$\iiint_{\text{全空間}} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

1-2 原子と電子

多電子原子への拡張

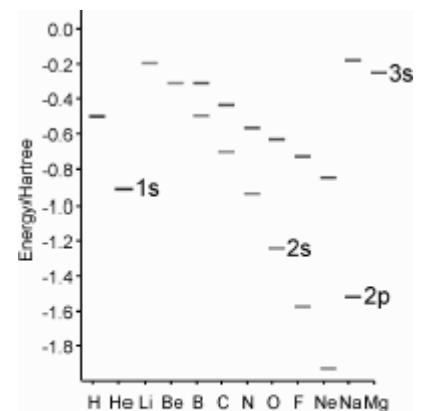
これまでの話はほとんど水素原子に関する内容でしたが、ここで多電子原子に拡張します。原子番号が増えると性質が大きく変わってしまいますが、原子軌道の形だけは全ての原子について普遍性があります。

水素原子と多電子原子の相違点

- ① 原子核の電荷が大きい→電子が原子核に強く引き付けられる
→原子軌道が小さくなる→軌道のエネルギーが小さい (右図)
- ② 複数の電子が存在する→電子同士で Coulomb 力 (斥力) を及ぼし合う。
- ③ 遮蔽: 内側の軌道の電子によって、外側の軌道の電子からは原子核の電荷が小さく見える。
- ④ 浸透: 量子数 (節の数) が等しい軌道では、1 の大きな軌道ほど大きな遮蔽を受ける

→受ける遮蔽の強さは s 軌道 < p 軌道 < d 軌道 < …

→エネルギーの大きさは $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d \dots$ (右図)



注) Li以降の大きな原子の1s軌道のエネルギーは、図の目盛りの範囲を超えてもっと下にある。

軌道に電子を入れていく時のルール

- ① よりエネルギーの低い (安定な) 軌道から順番に入る。(構成原理)

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow \dots$

- ② パウリの排他律に従う。
- ③ フントの規則に従う。

パウリの排他律、フントの規則についての説明をする前に…

スピン

電子は質量と電荷を持っていますが、スピンというものも持っています。スピンはベクトルあり、上向きと下向きがあります。スピンのために電子には磁石のような性質があり、スピンの向きが異なる電子は引き付けあい、スピンの向きが同じ電子は反発し合います。



パウリの排他律、フントの規則

軌道に電子を入れていくときの規則の続きです。

パウリの排他律…そもそもスピンには向きが2つしかなくて、しかも向きが同じスピンの電子が反発するのであるから、1つの原子軌道に入ることができる電子は多くても2つということになります。もちろん、スピンの向きが逆である2つの電子です。

フントの規則…エネルギーの等しいいくつかの軌道 ($2p_x$ と $2p_y$ と $2p_z$ など) がある場合は、異なる軌道にスピンを平行にして入ります。 $2p_x$ 軌道に電子が1つ、スピンを上向きにして入ったら、次は $2p_y$ 軌道に電子が1つ、スピンを上向きにして入り、次いで $2p_z$ 軌道にスピンを上向き、その後で再び $2p_x$ 軌道に電子がもう1つ、スピンを下向きにして入ります。

以上3つのルールより、原子軌道を電子が入る順に並べると以下のようになります。

$1s \rightarrow 1s \rightarrow 2s \rightarrow 2s \rightarrow 2p_x \rightarrow 2p_y \rightarrow 2p_z \rightarrow 2p_x \rightarrow 2p_y \rightarrow 2p_z \rightarrow 3s \rightarrow 3s \rightarrow 3p_x \rightarrow 3p_y \rightarrow 3p_z \rightarrow 3p_x \rightarrow 3p_y \rightarrow 3p_z \rightarrow 4s \rightarrow 4s \rightarrow \dots$

周期表

元素を原子量の順に並べると、物理的、化学的性質が周期的に繰り返して現れます。その周期性は電子配置の周期性に一致していることから、電子配置が元素の性質を決定していると言えます。似たような性質、似たような電子配置をもつ元素を原子量の順に縦に並べた表が周期表です。

§ 2. 分子の形成

2-1 化学結合

分子軌道

2つの原子を近づけると、それらの電子の波、原子軌道が重なり合います。そして、新しい軌道ができます。そうしてできた軌道を「分子軌道」と言います。しかし、分子軌道は2つの原子軌道の厳密な和にはなっていません。原子軌道の重ね合わせは分子軌道を近似的にしか表すことができません。このように、原子軌道の重ね合わせで分子軌道を近似的に表すことを「LCAO近似」と言います。

結合性と反結合性

原子軌道を重ね合わせるにしても同位相の軌道が重なり合うのと逆位相の軌道が重なり合うのでは現象が異なります。

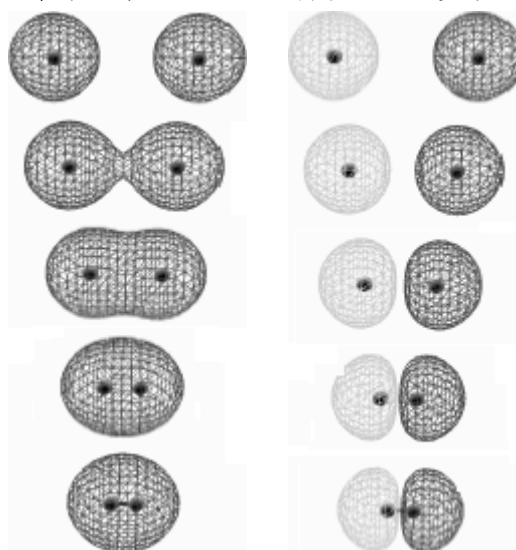
同位相

同位相の原子軌道が重なると、お互いに強め合って、一体化した分子軌道を形成します。このような分子軌道を「結合性の分子軌道」と言います。

逆位相

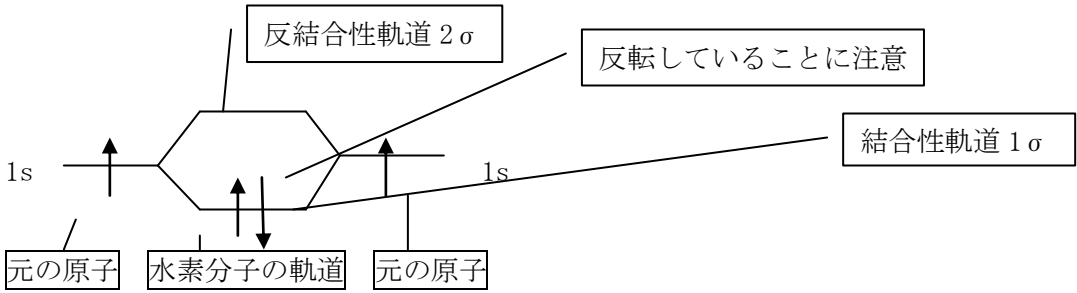
逆位相の原子軌道が重なると、お互いに打ち消しあって、原子核間に定在波の節のような、電子の存在しない箇所ができます。このような分子軌道を「反結合性の分子軌道」と言います。結合性の分子軌道より不安定（エネルギーが高い）です。

2つの原子軌道が重なると、結合性と反結合性の分子軌道が1つずつできます。



分子の電子の配置

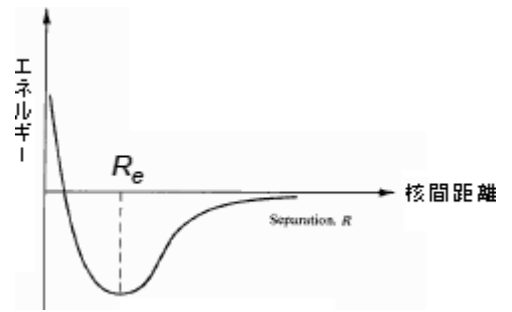
分子軌道に電子を配置していくのも分子の場合と同じで構成原理、パウリの排他律、フントの規則に従います。
 例えば、水素原子同士の結合で水素分子ができる場合…



結合次数 = $(2-0) / 2 = 1$ よって1次結合です（下の結合次数参照）。

結合距離

異符号の電荷を近づけるとエネルギーが低くなり、同符号の電荷を近づけるとエネルギーが高くなります。つまり、電子が相手の原子の原子核に近づくとエネルギーは低くなりますが、相手の原子の電子に近づくとエネルギーは高くなります。その2つの要因をあわせると、核間距離とエネルギーの間には右図のような関係があることがわかります。よって、核間距離が R_e のとき、分子が最も安定な状態になり、この距離 R_e が分子の結合距離になります。

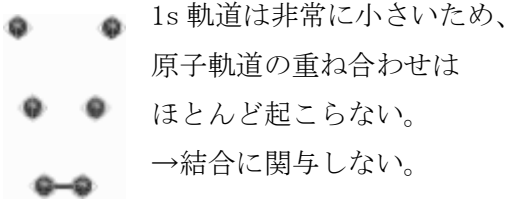


結合の種類

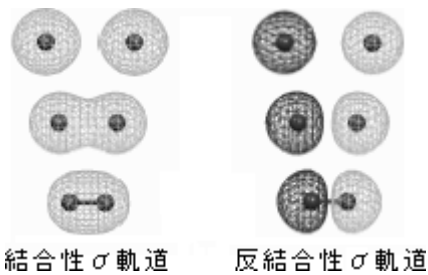
σ結合…軸対象である結合。結合に使われる軌道同士は1ヶ所で接している。σ軌道を構成。
 π結合…軸対象ではない結合。結合に使われる軌道同士は2ヶ所で接している。π軌道を構成。

原子軌道の重ね合わせ

1s 軌道



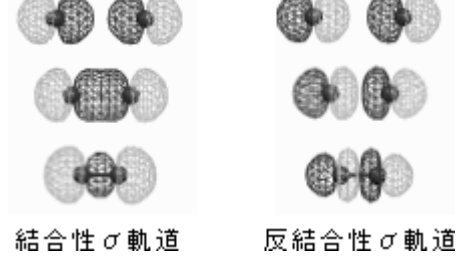
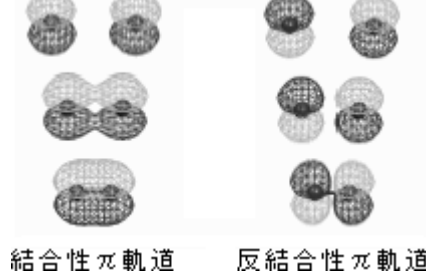
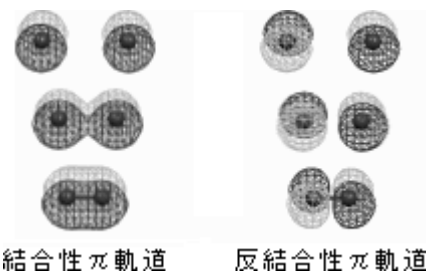
2s 軌道



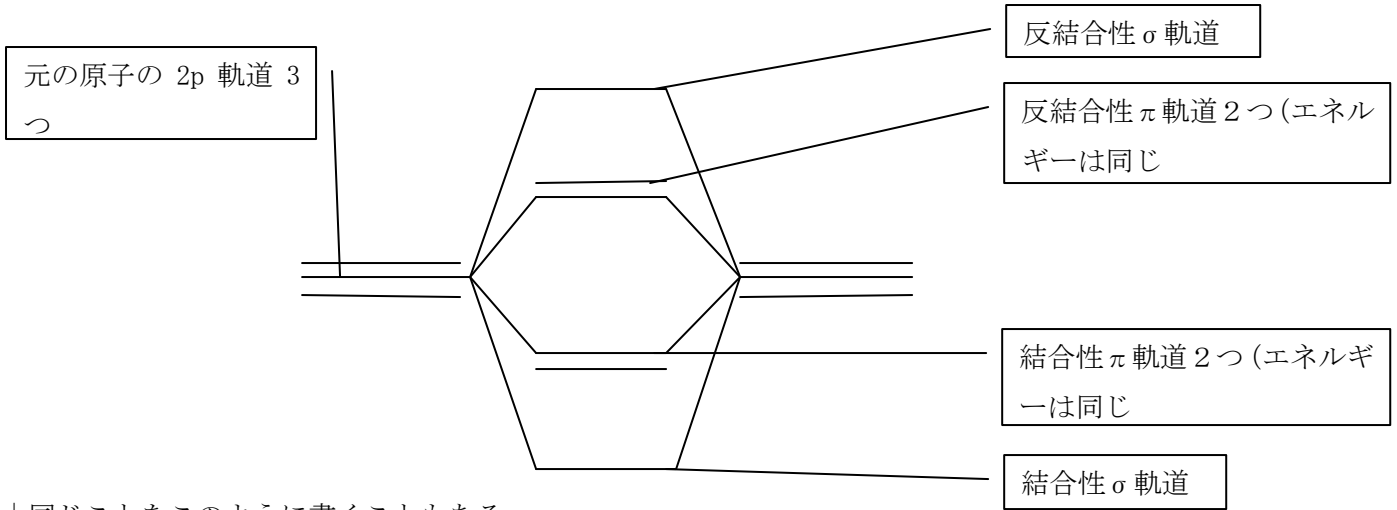
2px 軌道

2py 軌道

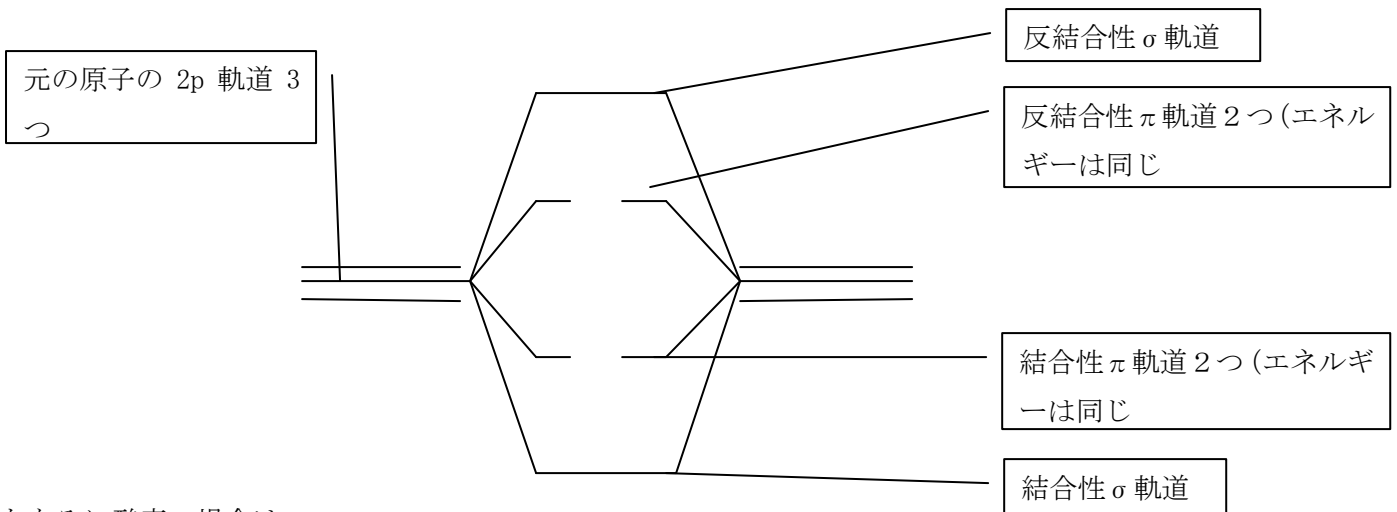
2pz 軌道



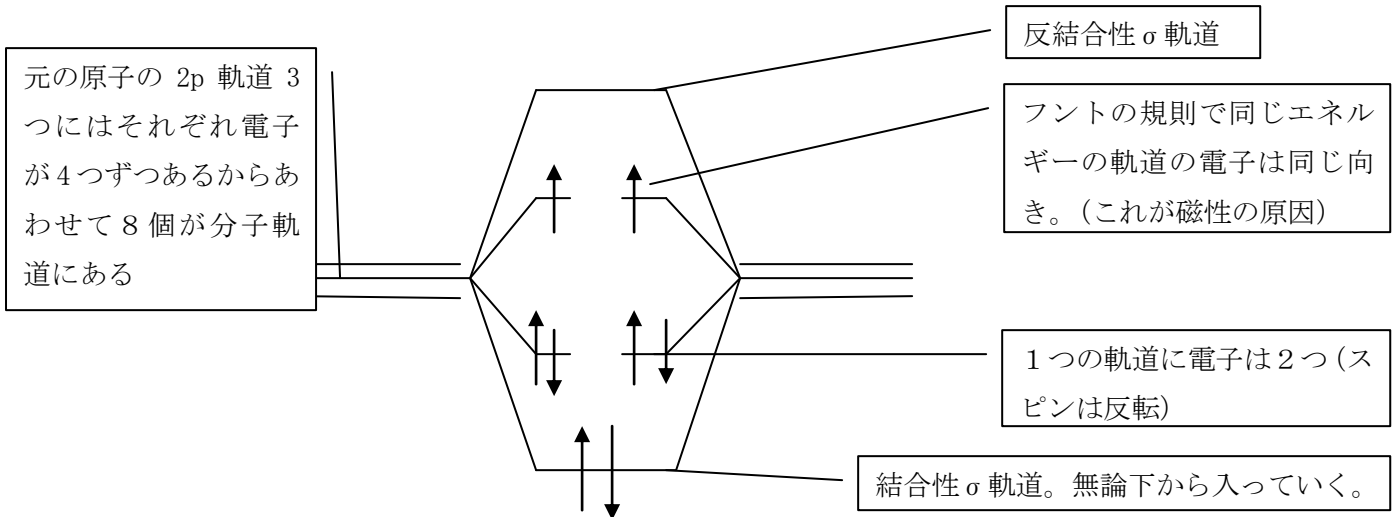
p軌道の重なりから生じる分子軌道



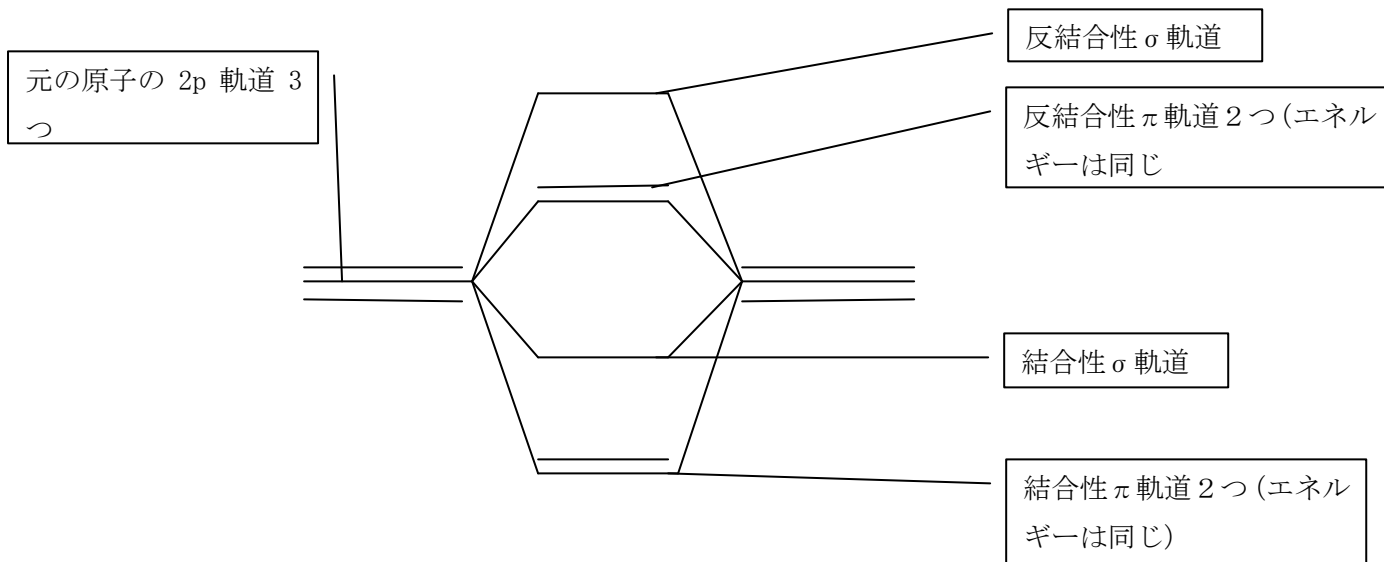
↓ 同じことをこのように書くこともある。



ちなみに酸素の場合は…



一般的にはこうなるが、2s と 2p が接近していて、2s-2p 間相互作用で 2 σ が安定化し、3 σ が不安定化することで結合性 π 軌道 2 つと結合性 σ 軌道が反転する分子もある (B, C, N など) (詳しくはレジュメ第 3 回の 2 枚目参照)



偶奇性

分子軌道内の一点から、分子の中心を通過して対称点まで移動したとき、分子軌道の位相の符号が変化しないものを g 、変化するものを u と表します。早い話が、分子を中心軸の周りに 180 度回転させたときに、位相の符号がそのままなら g で、符号が逆になれば u だということです。 g 、 u は σ 、 π の添え字として付けます。例えば、上図の $2s$ 結合性軌道は σ_g 、 $2s$ 反結合性軌道は σ_u 、 $2p_x$ 結合性軌道は π_u 、 $2p_x$ 反結合性軌道は π_g ということになります。

結合次数

結合次数とは、2つの分子が何重結合しているのかを表す値です。

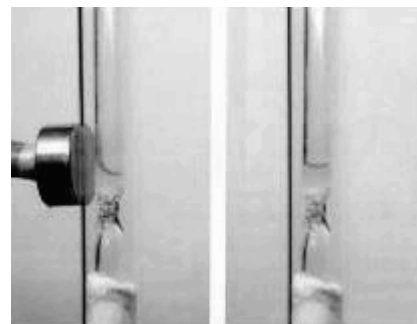
$\{(\text{結合性軌道にある電子の数}) - (\text{反結合性軌道にある電子の数})\} \div 2$ で求めることができます。

酸素分子の例

酸素原子中の $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ には電子が 2 個ずつ (ただし $1s$ は結合に関与しない)、 $2p_y$ 、 $2p_z$ には電子が 1 個ずつ入っています。電子が 2 個入っている軌道同士が重なり合わさるときは、結合性軌道に電子が 2 つ、反結合性軌道に電子が 2 つ入ると考えていいのですが、電子が 1 個しか入っていない軌道同士が重なり合うときは、2 つの電子が共に結合性軌道に入ると考えられます。なぜなら、それが一番安定だからです。よって、酸素分子中では結合性軌道にある電子が 8 個、反結合性軌道にある電子が 4 個なので結合次数は $(8 - 4) / 2 = 2$ 、つまり酸素分子は 2 重結合をしているということです。

酸素の常磁性

Hund の規則 (p. 4) によって、酸素分子中の上向きのスピンの数と下向きのスピンの数は一致していません。したがって、酸素分子には磁石のような性質があり、液体酸素に磁石を近づけると酸素が吸い寄せられます。もちろん液体なので自分で簡単に向きを変えられるため、反発はしません。この性質を酸素の「常磁性」と言います。



2-2 分子の形

原子価結合法

これまでは、化学結合を軌道の重ね合わせで表す方法「分子軌道法」を扱ってきました。しかし、分子軌道法で

は分子の形を表すことができません。そこで、原子に局在した軌道によって「結合の手」を表し、それによって多原子分子の形を表すことができる「原子価結合法」で化学結合を表現してみましょう。「原子価結合法」は、中学生や高校生が習う化学結合の方法です。O=OとかH-Fみたいな結合の捉え方です。原子価結合法ではエネルギーの事などは考えないので、最外殻以外の電子は無視されます。最外殻電子を収容している軌道だけを使って、原子価=結合手の数と結合の方向を表現します。

混成軌道

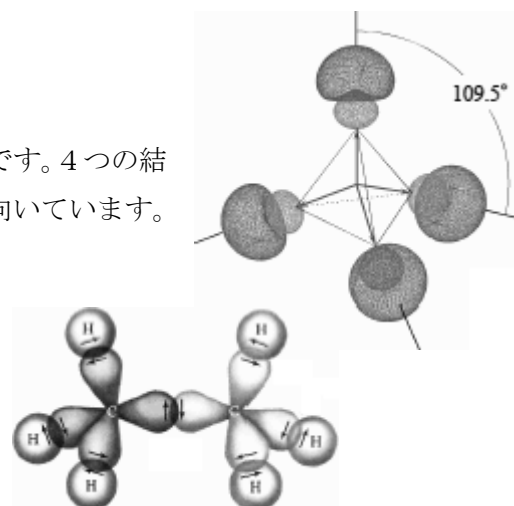
分子の形を考えるのであるから、無機化合物を見てもあんまり面白くありません。ですから、ここでは炭素原子を全ての議論の中心にします。炭素原子の2s軌道と2p軌道は互いに組み合わさって、全く別の軌道を作ります。一般に原子軌道は原子全体に広がっているのに対し、原子軌道の組み合わせでできた軌道は原子に局在しています。この軌道のことを「混成軌道」と言います。

sp³混成軌道

炭素原子の2s軌道と3つの2p軌道を組み合わせてできる混成軌道です。4つの結合手は全て等価であり、原子核を中心とする正四面体の頂点方向へ向いています。

エタンの結合の表現

エタンの結合は、sp³混成軌道を使ったC-C間のσ結合とC-H間のσ結合で表すことができます。したがって、分子骨格を決めているのはsp³混成軌道であると言えます。

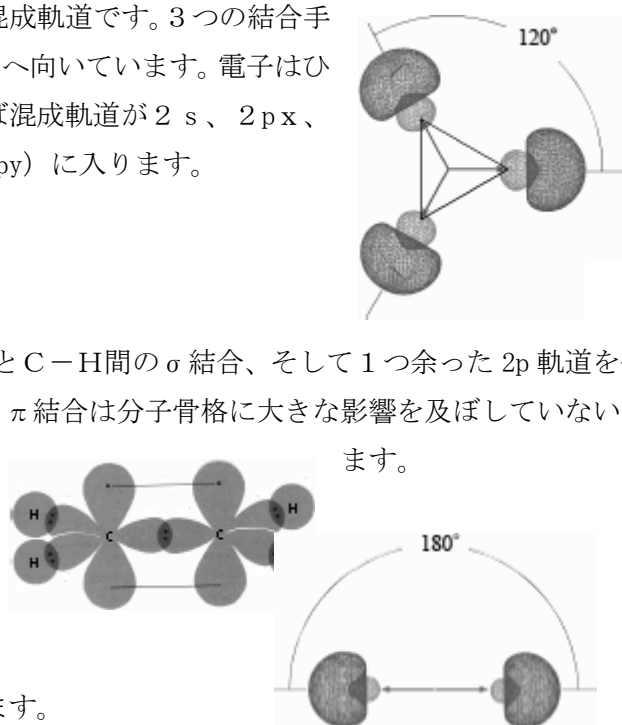


sp²混成軌道

炭素原子の2s軌道と2つの2p軌道を組み合わせてできる混成軌道です。3つの結合手は全て等価であり、原子核を中心とする正四面体の頂点方向へ向いています。電子はひとつ余っていますから、混成に寄与していない軌道（例えば混成軌道が2s、2p_x、2p_zの3つの軌道の線形結合によってできている場合、2p_y）に入ります。

エチレンの結合の表現

エチレンの結合は、sp²混成軌道を使ったC-C間のσ結合とC-H間のσ結合、そして1つ余った2p軌道を使ったC-C間のπ結合で表すことができます。2p軌道によるπ結合は分子骨格に大きな影響を及ぼしていないので、分子骨格を決めているのはsp²混成軌道であると言えます。



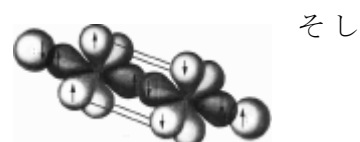
sp混成軌道

炭素原子の2s軌道と2p軌道1つを組み合わせてできる混成軌道です。

2つの結合手は等価であり、ちょうど反対方向を向いています。

アセチレンの結合の表現

アセチレンの結合は、sp混成軌道を使ったC-C間のσ結合とC-H間のσ結合、



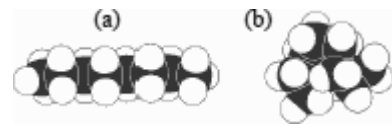
て2つ余った2p軌道を使ったC-C間の π 結合で表すことができます。

2p軌道による π 結合は分子の形に全く影響を及ぼしていないので(三重結合による原子間距離にしか影響していませんので)、分子骨格を決めているのは sp^3 混成軌道であると言えます。

炭化水素分子の形

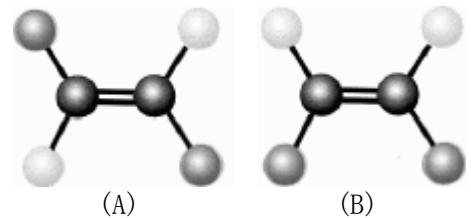
鎖式炭化水素

高校の化学の教科書にも載っている通り、 sp^3 混成軌道(単結合)は、結合軸の周りに回転することができます。ですから、オクタン(C_8H_{18})は右上図の(a)のような形になることもありますし、(b)のような形になることもあります。それに対して、 sp^2 混成軌道(二重結合)や sp 混成軌道(三重結合)は回転することができません。上図のエチレンやアセチレンの一方の炭素原子だけを結合軸周りに回転させたら、明らかにC-C間の π 結合がねじれますからね。



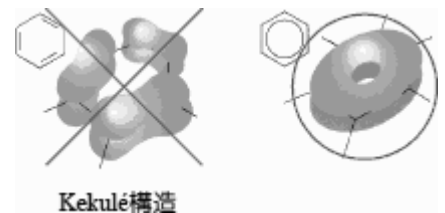
幾何異性体

高校で化学を勉強していない人のために説明しますが、右図の2つの分子(A)(B)は構成原子が同じですが、異なる分子です。 sp^2 混成軌道(二重結合)は結合軸の周りに原子を回転させることができないため、(A)を構成する原子を回転させて(B)に一致させることはできません。このような分子を「幾何異性体」と言います。(A)のように、同じ原子が対角にあるものを「トランス」、(B)のように、同じ原子が同じ側にあるものを「シス」と言います。目の網膜にある視物質ロドプシンでは、11-シス-レチナールが蛋白質と結合しています。11-シス-レチナールに可視光が当たると全トランス-レチナールに異性化して、周囲の蛋白質の構造が変わり、「光が来た」という情報を伝達します。光が当たらなくなると、全トランス-レチナールは酵素の働きでゆっくりと11-シス-レチナールに戻るため、目に残像が残ります。



ベンゼンの π 電子

ベンゼンを構成する炭素原子は sp^2 混成軌道で結合しています。ですが、ベンゼンに二重結合はありません。C-C結合1つおきに二重結合があるなどというのは誤りで、各炭素原子に1つずつ余ってる2p軌道の π 電子はベンゼン分子全体に非局在化しています。



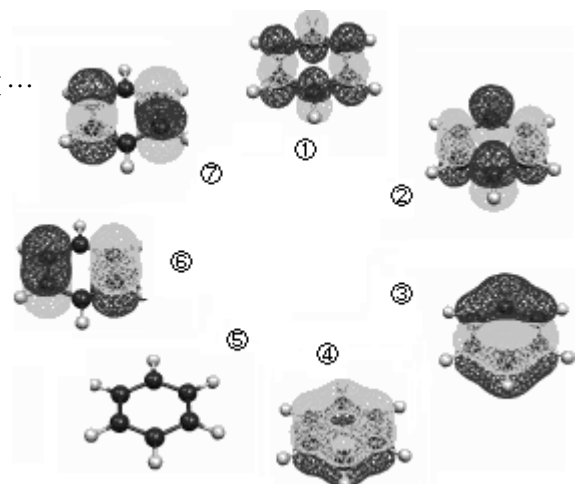
ベンゼンの分子軌道のエネルギー

一般に分子軌道のエネルギーは、

1sによる軌道 < 2s, 2pによる軌道 < 3s, 3p, 3dによる軌道 < ...

結合性の軌道 < 結合していない軌道 < 反結合性の軌道

以上を元に、右図の分子軌道①~⑦をエネルギーが低い順に並べてみましょう。まず、1s原子軌道による分子軌道が最もエネルギーが低いんだから、一番エネルギーが低いのは⑤ということになります。あとは、結合、反結合、無結合の数を数えてみましょう。

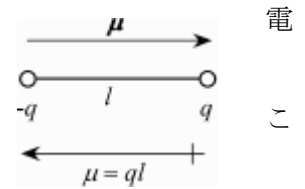


①: 反結合6、②: 結合2、反結合4、③: 結合4、反結合2、
④: 結合6、⑥: 結合2、無結合4、⑦: 反結合2、無結合4

無結合 \times 2 = 結合+反結合と考えていいので、エネルギーの低い順に並べると、
⑤ < ④ < ③ = ⑥ < ② = ⑦ < ① となります。

双極子モーメント

q [C]の正電荷と $-q$ [C]の負電荷が l [m] (←エル) 離れているとき、負電荷から正電荷に向かう大きさ $q l$ のベクトル μ を「電気双極子」と言い、電気双極子の大きさ $\mu = q l$ を「双極子モーメント」と言います。双極子モーメントの単位は[Cm]ですが、これを debye[D]と表します。1 D = 3.336×10^{-18} Cmであり、 $q = e$ 、 $l = 1 \text{ \AA}$ のとき、 $\mu = 4.8 \text{ D}$ となります。双極子モーメントはスカラー量ですが、右図のように正電荷から負電荷に向かう矢印の始点に短い線を1本入れて表現します。ある分子の電気双極子を分子全体として合成したとき、その双極子モーメントが0でなければ分子全体に電荷の偏りがあるということになり、極性分子となります。



§ 3. 光と分子

3-1 物質の色

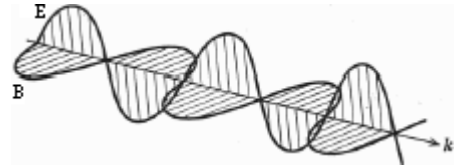
光の表記方法

光子のエネルギー : $E = h \nu$

波長 : $\lambda = c / \nu$

振動数 : $\nu = c / \lambda$

波数 : $\tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c$



電磁波の吸収

電磁波とは、同じ振動数、同じ位相を持ち、互いに直交する電場Eと磁場Bが合わさった進行波です。「光」と同義であると考えて差し支えありません。波長が短い方から順に、 γ 線、X線、真空紫外光、紫外光、可視光、赤外光、遠赤外光、マイクロ波、ラジオ波と呼ばれています。分子が紫外光を吸収すると電子遷移 (p. 9)、赤外光を吸収すると振動励起 (p. 10)、遠赤外光やマイクロ波を吸収すると回転励起 (p. 11) が起こります。

電子遷移

分子が紫外光を吸収 or 放出すると、分子内の電子が別の分子軌道に移動します。その過程を「電子遷移」と言います。通常は1つの電子だけが遷移します。これを「1電子過程」と言います。

電子遷移を考えるとときは分子軌道法を使います。原子価結合法は分子の構造を考えるとときにしか役に立ちませんので。まず、分子が紫外光を吸収して電子の分布が変わった状態を「励起状態」、そうなる前の状態を「基底状態」と言います。

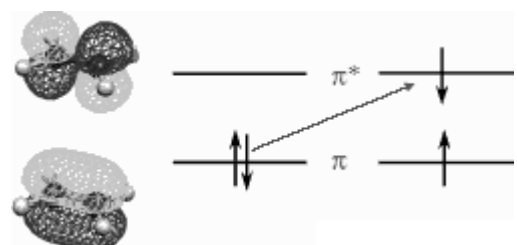
フラウンホーファー線

太陽の大気中に存在する原子が励起状態になる際に光のエネルギーを吸収する。遷移状態の原子は程無く光のエネルギーを放出し、基底状態になる。この吸収、放出の過程で特定の振動数、つまり特定の色 (振動数が色を決める) の光を出す (吸収のときはその色の補色である色の光がみえることに注意)。

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

基底状態で電子が入っていない分子軌道の中で、最もエネルギーが低いもの (エチレンであれば右図中の上側の分子軌道)

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)



基底状態で電子が入っている分子軌道の中で、最もエネルギーが高いもの（エチレンであれば右図中の下側の分子軌道）

エチレンの光励起

エチレンが紫外光を吸収すると、HOMOの2つの電子のうち1つがLUMOに遷移します。このとき、HOMOを π 軌道、LUMOを π^* 軌道と呼んで、この遷移過程を $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移と言います。

また、電子が軌道に移ると同時に、分子そのものの形も変わります。

右図のように、本来は回転不可能であるはずの二重結合がねじれます。

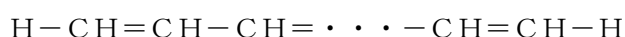
以上の2点より、エチレンが紫外光を吸収すると、下図のような電子遷移が起こります。



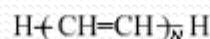
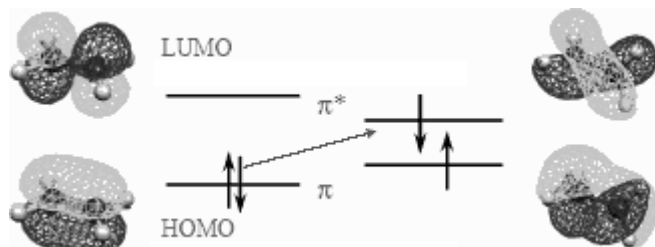
共役ポリエンの光吸収

共役ポリエンの構造

共役ポリエンとは、1つおきに二重結合を持つ、 sp^2 混成軌道で構成された直鎖炭化水素です。



ベンゼンと同じように、実際は1つおきに二重結合を持つのではなく、各炭素原子の2p軌道が重なり合わさって、 π 分子軌道が分子全体に直線状に広がっています。



共役ポリエンの光吸収スペクトル

共役ポリエンもエチレンと同様に、紫外光を吸収してHOMOの電子がLUMOに遷移します。ですが、そのときに吸収する光の波長は鎖の長さによって異なります。P.3にあったように、1つの原子内で電子が別の軌道に遷移するとき、吸収する光のエネルギーは量子数（内側から何番目の軌道か）の2乗に比例します。今回は逆に、吸収する光のエネルギーは鎖の長さの2乗に反比例します。つまり、鎖の長さが長いほど吸収する光のエネルギーは小さくなるわけですが、光のエネルギーは $E = h\nu = hc/\lambda$ （ h はプランク定数、 ν は振動数、 c は光速、 λ は波長）であるため、吸収する光の波長は鎖の長さの2乗に比例します。

そして、共役系が長いと波長の長い光、すなわち振動数が小さい、エネルギーの小さい光を吸収し、励起しやすくなる。

つまり、吸収しやすくなり、その分放出する機会も増えるので色がつきやすくなる。

遷移金属の錯体

陰イオンや極性分子の負電荷が遷移金属の正電荷に引き寄せられて配位したものを「錯体」と言います。例えば、銅イオン Cu^{2+} にアンモニア NH_3 と水 H_2O が配意するとジアクアテトラアンミン銅(II)イオン $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ となります。このとき、アンモニアや水のように金属に配位しているものを「配位子」と言います。

d-d遷移

遷移金属から見ると、配位子は負の電荷を帯びています。それによって、金属中の電子（最外殻のd軌道にある電子）が反発を感じ、新たな軌道を構成します。反発が大きいときに構成される軌道を「e軌道」、反発が小さいときに構成される軌道を「t軌道」と言います。もちろんe軌道の方が不安定なのでエネルギーが高くなりますが、光の吸収 or 放出によって、e-t間を電子が遷移します。これを「d-d遷移」と言います。そのときに吸収 or 放出する光は可視光であることが多いため、遷移金属の錯体はきれいな色を呈するものが多いのです。

3-2 分子を測る

分子の振動運動

分子は赤外光を吸収して振動運動をします。吸収する赤外光のエネルギーは各分子で一定であり、そのため振動のエネルギーはとびとびの値しか取らないので、振動は量子化 (p. 1) されていると言えます。

振動の自由度

例えば2原子分子であれば、分子の振動は原子間の伸縮運動しかありません。そのとき、「振動の自由度は1である」と言います。3原子分子であれば、直線分子と非直線分子で振動のしかたが違います。右下図のように、直線分子である二酸化炭素には4つの振動モード（振動のしかた）があります。振動の自由度は4です。非直線分子である水には3つの振動モードがあります。振動の自由度は3です。

一般に、

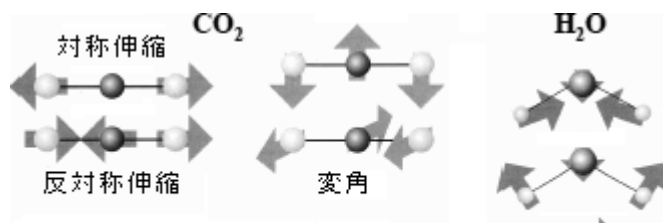
直線N原子分子の振動の自由度は $3N - 5$

非直線N原子分子の振動の自由度は $3N - 6$

となっています。

二酸化炭素の振動スペクトル

二酸化炭素分子には右上図のような4つの振動モードがあります。対称伸縮振動と反対称伸縮振動と2つの変角振動です。反対称伸縮振動を励起させる赤外光は変角振動を励起させる赤外光よりも波長が短くなっています。しかし、対称伸縮振動を励起させる赤外光は存在しません。赤外光は電気双極子が変化する場合だけに影響するので、対称伸縮振動は赤外光によって励起されないのです。これを「選択則」と言います。

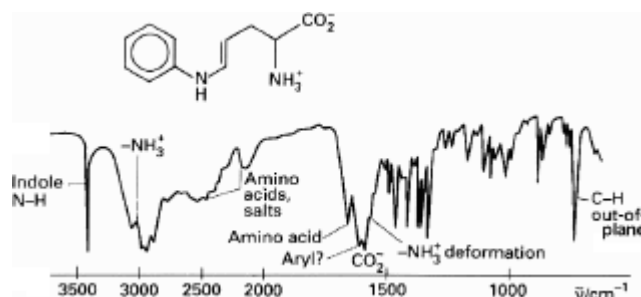


分子の回転運動

分子は遠赤外光やマイクロ波を吸収して回転運動をします。振動と異なり、吸収する光のエネルギーは一定ではありませんが、どちらにしても回転のエネルギーはとびとびの値しか取らず、振動と同様に回転も量子化されています。また、無極性分子は回転によって電気双極子が変化しないため、無極性分子は遠赤外光やマイクロ波を吸収・放出しません。

スペクトル測定

赤外吸収スペクトルは、その分子が持つ化学結合に固有の吸収バンドが出現します (下図)。これを利用して分子を同定することができます。現在、スペクトル測定は新しい分子の同定 (分子構造の決定、分子の内部運動の観測、分子間相互作用の研究) や遠方 (上層大気、惑星大気、宇宙空間) にある原子、分子の観測に応用されています。

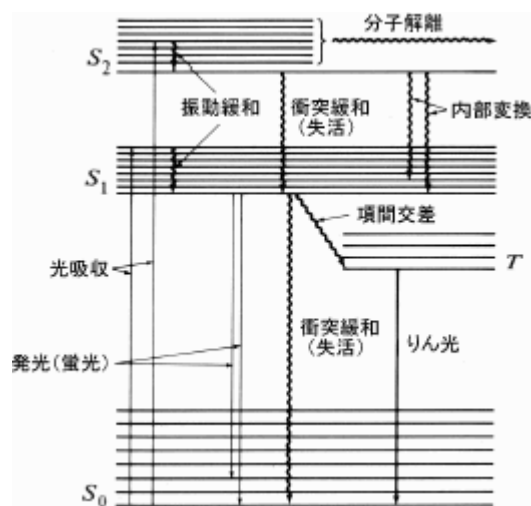


§ 4. 化学反応

4-1 光反応

分子の光吸収

分子が光を吸収すると、電子遷移にせよ振動にせよ回転にせよ、何らかの励起が起こります。励起状態になった分子には、次は発光、異性化 (p. 8)、解離のいずれかが起こります。



Jablonski ダイアグラム

有機分子のような、内部自由度の大きい（結合が複雑な）分子が光を吸収すると、発光したり異性化したり結合が切れたり、いろんなことを起こしながらエネルギーを放出していきます。右図はそのような過程を模式的に表した図で、「Jablonski ダイアグラム」と呼ばれています。

分子が光を吸収すると、

ABC（基底状態）→ (ABC)*（励起状態）→

- 1、 ABC（発光、無輻射遷移（蛍光、りん光））
- 2、 ABC → ACB（光異性化）
- 3、 A+BC（光解離、光分解）

大気の大気構造

大気は温度分布によって分類されています。

対流圏

地表から 10 数 km の高度までは、気温は約 6.5°C/km の割合で減少します。この範囲を「対流圏」と呼びます。主に地表で吸収された太陽熱が対流で上層に運ばれることによって形成されます。

成層圏

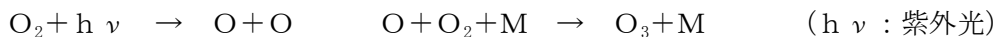
対流圏の上方、地表から約 50km ぐらいまでは、気温は高度と共に上昇します。この範囲を「成層圏」と呼びます。成層圏の温度分布は、主に酸素分子の光解離反応、オゾンの分解、再生反応によって決まります。オゾンの分布は地表から 20km~30km のところで最大になりますが、上層ほど大気の大気の密度が小さいため熱容量が小さいので、気温は地表から 50km 付近で最大になります。

Chapman サイクル

成層圏のオゾンの濃度を決定している過程として、Chapman サイクル、HO_x サイクル、NO_x サイクル、ClO_x サイクルなどが挙げられますが、ここでは Chapman サイクルについて解説します。

オゾンの生成

酸素分子に 242nm よりも短波長の紫外光を当てると、酸素分子が光解離して酸素原子になります。そのようにして生成した酸素原子はただちに酸素分子と反応してオゾンを生じます。



ここで、M (O₂ または N₂) は「第 3 体」と呼ばれ、生成したオゾンの内部エネルギーを奪って安定化する役割を果たします。

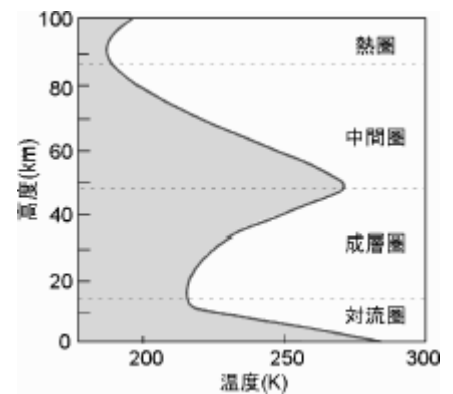
オゾンの光分解と再生

オゾンは 240nm~320nm の紫外光によって酸素分子と酸素原子に光解離します。この性質によって、地表に有害な紫外線が降り注ぐのを防いでいます。この反応で生成した酸素原子は、先ほどと同様にただちに酸素分子と反応して、再びオゾンを生じます。

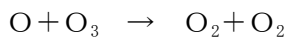


このように、オゾンが光解離してもすぐに再生されるため、光解離はオゾンの濃度を減少させる直接の原因ではありません。

オゾンの消失

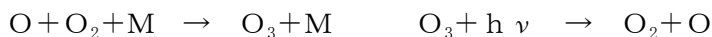


NO_x サイクルやClO_x サイクルなどの反応によって成層圏のオゾン濃度が減少します。Chapman サイクルでは、オゾンが酸素原子と反応して酸素分子を生成したとき、オゾンを再生するための酸素原子がなくなってしまうので、このときオゾンが消失します。



反応速度

物質Aの濃度を[A]と表します。反応速度というのは、単位時間あたりに物質の濃度がどれだけ増加 or 減少したかということです。A+B→C+Dのような反応において、Cの濃度、Dの濃度の時間変化は、共にAの濃度とBの濃度の積に比例します。すなわち、 $d[C]/dt=d[D]/dt=k[A][B]$ ということです。(kは比例定数(反応速度定数)) また、 $d[A]/dt=d[B]/dt=-k[A][B]$ となっています。このような式を「反応速度式」と言います。Chapman サイクルで反応速度を計算すると、



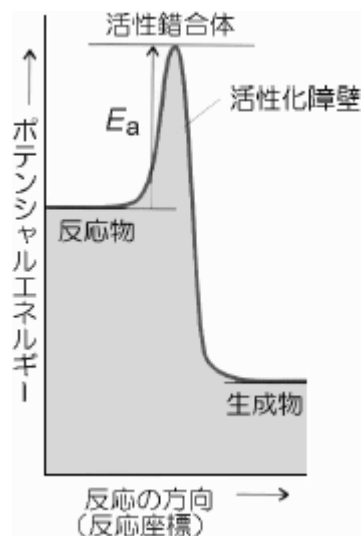
これらの2つの反応速度はほとんど等しいため、光分解されたオゾンはすぐに再生され、オゾン濃度はほぼ一定であることがわかります。オゾン消失の原因は他のサイクルだということです。(Chapman サイクルがオゾンの消失に全く関与していないわけではありません。)

反応速度の温度依存性

一般に反応速度は温度と共に増加します。温度が上がると分子のエネルギーが大きくなって、分子同士が衝突したときに活性化エネルギー (p. 13) を超える確率が高くなるからです。反応速度定数kは温度Tの指数関数になっていて、 $e^{-1/T}$ に比例します。(少しわかりづらいですが、tが増加すれば $e^{-1/T}$ も増加します。) これを、「vant Hoff, Arrhenius の法則」と言い、このような温度依存性を「アレニウスの」な挙動と呼ぶことがあります。

活性化エネルギー

化学反応が起こるには、反応を起こす2つの分子がある一定量以上のエネルギーを持って衝突する必要があります。右図はそれをグラフで表したものです。反応物同士が衝突した瞬間、急激なエネルギー増加が見られます。衝突のエネルギーがE_aよりも大きければ反応が起こり、E_aよりも小さければ単なる衝突で終わってしまいます。右のグラフでは、E_aが高い壁のように見えることから、これを「活性化障壁」と言います。この壁の最高点に達した分子は「活性錯合体」という状態になり、それがすぐに大量のエネルギーを放出しながら生成物になります。例えば、CとO₂の反応であれば、衝突によってO₂がO2つに解離し、それがすぐにCと結合してCO₂を生成します。このとき、CとO₂が反応物、CとO2つが活性錯合体、CO₂が生成物となります。



4-2 結合の切り替え

「結合の切り替え」を量子論的に見る

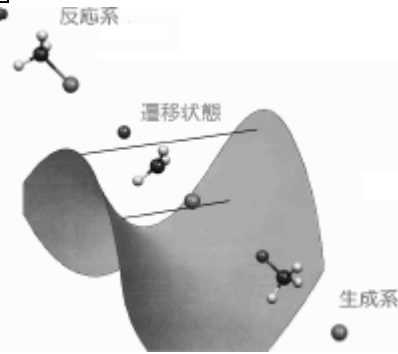
$F^- + CH_3Cl \rightarrow CH_3F + Cl^-$ を考えてみましょう。F⁻の2p_z軌道はHOMOです。CH₃Clは、Clの反対側にLUMOがあります。ですから、F⁻はCH₃ClのCl原子とは逆の方向からCH₃Clに衝突しなければ反応は起こりません。「衝突する方向」も反応の重要な要素です。F⁻がCH₃ClのC原子に近づくとつれ



て、C1はC原子から離れていきます。活性錯合体になったときのHOMOはF原子とC1原子の2p軌道から構成されています。

活性錯合体の特徴とポテンシャルエネルギー面

活性錯合体は、反応経路に沿ってポテンシャルエネルギーが極大となる状態です。一番右の図は「ポテンシャルエネルギー面」と呼ばれ、反応経路をエネルギーの壁でできた道に例えた図です。右から2番目の図のような、「エネルギーの峠」となる状態が活性錯合体です。



4-3 変化の方向 <第11回>

自発変化

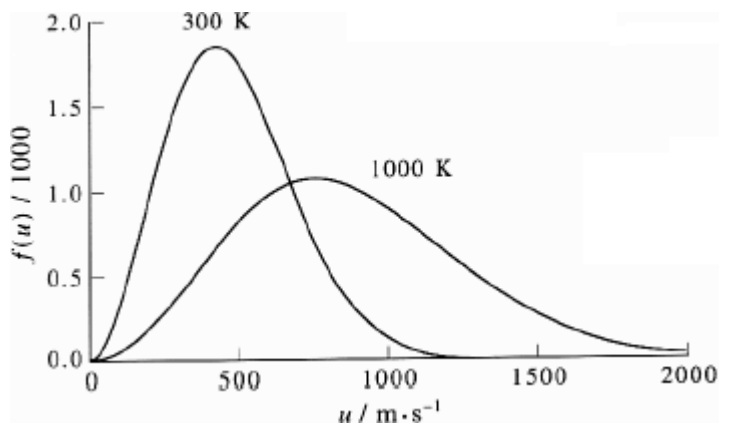
自発変化は、物質が散逸する方向またはエネルギーが散逸する方向に起こります。物質が散逸するというのは粒子の位置の乱雑さが増加することと同義であり、エネルギーが散逸するというのは粒子の運動の乱雑さが増加することと同義です。つまり、自発変化は無秩序、乱雑性へ向かう傾向があります。

位置の乱雑さ

自発変化では、位置に関して確率が最大となる配置、すなわち、最も乱雑（密度が均一）な配置になります。圧力差のある気体を混合すると圧力勾配のために気体分子が均一に分布するのではなく、気体分子が最大確率となる配置になった結果として圧力が均一になるのです。

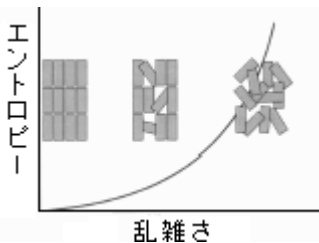
運動の乱雑さ

熱した金属などが冷却するとき、金属が持つ熱エネルギーを外部に与えています。時間がたてば、金属の温度は外気の温度に等しくなります。熱エネルギーというのは粒子の運動エネルギーですから、運動エネルギーも散逸するということになります。粒子の速度はMaxwell-Boltzmann分布に従い、左図のように、温度が高いほど速度が乱雑になります。



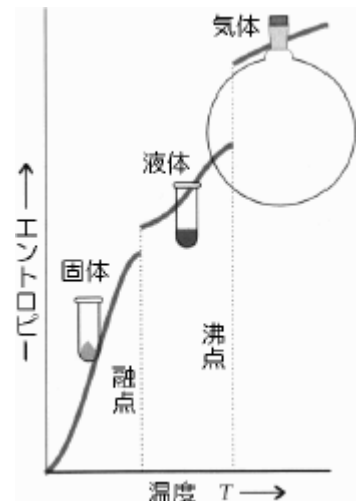
エントロピー

エントロピーとは、乱雑さを表す量です。エントロピーが大きければ粒子の位置やエネルギーが分散しているということで、エントロピーが小さければ、粒子の位置やエネルギーが局在しているということです。熱を与えられたり、より広い空間を与えられ、エントロピーは増加します。



Gibbs の自由エネルギー

自発変化はエントロピーが増加する方向へ進行するからと言って、エントロピーが増加する方向へ進行すれば全て自発変化というわけではありません。全ての固



体が勝手に液体に変わるはずはないんですから。たとえば、鉄のかたまりが液体になることを考えましょう。そのためには、鉄が大量の融解熱を得なければなりません。すると、外界から熱が奪われます。つまり、外界のエントロピーが大きく減少します。鉄の融解によるエントロピーの増加なんか外界のエントロピーの減少に比べれば大したことはないので、全体ではエントロピーが減少するため、鉄は自発的に融解しません。自発変化が起こるかどうかは、系と外界のエントロピーの和が増加するかどうかによって決まります。外界のエントロピーの増加分は系のエンタルピー（「エネルギー」のようなもの）の減少分 $-\Delta H$ を温度 T で割った値になることが知られていますので、系のエントロピーの増加分 ΔS との和を取って、 $-\Delta H/T + \Delta S$ の符号 $\leftrightarrow -\Delta H + T\Delta S$ の符号が考察の対象になります。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ と置くと、 $\Delta G < 0$ のときに自発変化が起こります。この ΔG を「Gibbsの自由エネルギーの変化量」と言います。ちなみに、 $\Delta G > 0$ のときは逆反応が起こります。

4-4 反応速度と平衡

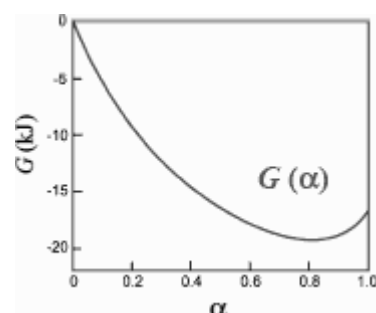
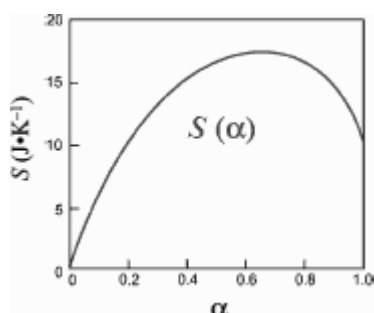
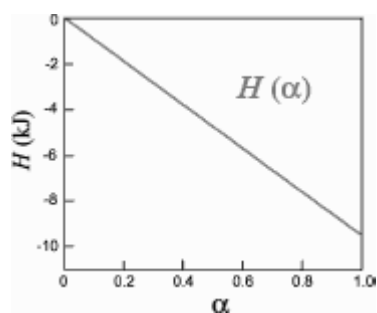
示量性

物質の状態を表す量の中で、その物質系の量、大きさ、広がり按比例するものを「示量性変数」と言います。物質量が n 倍になると示量性変数の値も n 倍になります。

例) 質量、体積、電荷、エンタルピー、エントロピー

平衡

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ という可逆反応を考えます。正反応の進行度を α とし、完全に HI だけになったときを $\alpha = 1$ と定めます。エンタルピー $H(\alpha)$ とエントロピー $S(\alpha)$ について調べ、Gibbsの自由エネルギー $G(\alpha) = H(\alpha) - TS(\alpha)$ を計算すると、下の3つのグラフが得られます。



$\alpha < 0.8$ のとき $\Delta G(\alpha) = dG(\alpha)/d\alpha < 0$ なので、反

応が進行します。

$\alpha > 0.8$ のとき $\Delta G(\alpha) > 0$ なので、反応が逆向きに進行します。

そして、 $\alpha = 0.8$ のときに変化が見られなくなり、ここが平衡点です。

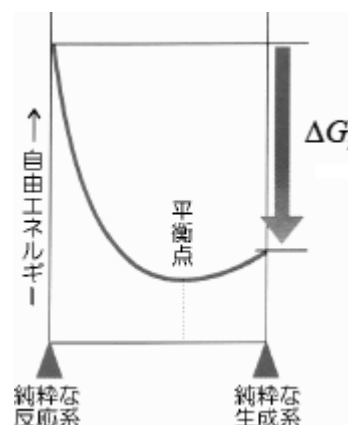
平衡点では正反応と逆反応の速度が等しくなっているので変化が止まって見えますが、決して反応が止まっているわけではありません。

標準反応自由エネルギー

$\alpha = 0$ の状態を「純粋な反応系」、 $\alpha = 1$ の状態を「純粋な生成系」と言います。この2つの状態における自由エネルギーを「標準生成自由エネルギー」と言います。そして、純粋な生成系の標準生成自由エネルギーと純粋な反応系の標準生成自由エネルギーの差を「標準反応自由エネルギー」(ΔG_r°)と言います。

反応自由エネルギー

反応物と生成物がある組成で混じり合っているとき、生成系の自由エネルギー



と反応系の自由エネルギーの差を「反応自由エネルギー」(ΔG_r)と言います。

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (Q \text{は反応指数})$$

という式が成り立ちます。(「ln」というのは「log_e」と同義です。)

系が平衡にあるとき、反応自由エネルギー ΔG_r は0になりますので、そのとき

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (K \text{は平衡定数})$$

となります。

§ 5. 分子の集団

5-1 分子間に働く力

van der Waals 力

2つの分子間の距離を r とすると、その分子間には $1/r^6$ に比例する引力が働きます。この引力を「van der Waals」力と言います。van der Waals 力は誘起相互作用、配向相互作用、分散力の合力です。

誘起相互作用

極性分子が回転していると、その電気双極子 (p. 10) が電場を作るため、離れたところにある分子の電荷に偏りが生じて、双極子との間に引力が働きます。これを「誘起相互作用」と言います。この相互作用の持つエネルギーは熱エネルギーよりもはるかに小さいので、双極子の回転が止まることなく相互作用が持続します。

配向相互作用

誘起相互作用で、両方の分子が回転していることを考慮した相互作用です。

分散力

分子内の電子の位置は常に変化しています。そのため、たとえ無極性分子であっても、ある時間には極性を持つことがあります。そのときに双極子モーメントが発生するため、離れたところにある別の分子は誘起双極子モーメントを生じます。もちろん、その双極子モーメントは一瞬でなくなってしまうので、誘起双極子モーメントも一瞬でなくなってしまうますが、それらは連動して発生するため、分子間には引力が働きます。この引力を「分散力」と言います。分散力は誘起相互作用、配向相互作用と異なり、無極性分子にも働きます。また、分子間距離が近いと斥力になることもあります。分散力の強さを決めている要素は、分子量、分子の形状、構成原子の3つです。

水素結合

水素原子を持つ極性分子の双極子が静電相互作用を及ぼし合うことによる結合です。水素結合を $H \cdots A$ のように表すと、 $A \cdots H - A$ は直線状になり、 $H \cdots A - H$ は結合角 $100 \sim 120$ 度の非対称な結合になります。Aになれる原子はN、O、Fの3種のみです。

これはもともとあったシケプリを月曜2限の遠藤教官ようにつくりかえたものです。
分子軌道の説明を詳しくしてみました。電子を軌道に入れるのも出る可能性が高いです。
特に最初の元素の形成のところは遠藤色が強いです。ここは第1問に出るでしょう。

以下は、テスト対策です。

第1問は第1章「原子」、
第2問は第2章「分子の形成」、
第3問は第3章「光と分子」
第4問は第4章「化学反応」
第5問は第5章「分子の集団」

から出る傾向が強い。

第1問は穴埋めなので暗記。易

水素が太陽系で一番多く、ビッグバンで原子が生成されたことをおさえる。

第2問

分子軌道への電子の配置をマスターすれば易

波動関数は「波動関数の絶対値の2乗が存在確率になる」ことだけおさえとけばだいじょぶ。

構成原理、パウリの排他律、フントの規則をおさえる。

第3問

説明問題なのでとっつきにくいが、

1、

太陽の大気中に存在する原子が励起状態になる際に光のエネルギーを吸収する。遷移状態の原子は程無く光のエネルギーを放出し、基底状態になる。この吸収、放出の過程で特定の振動数、つまり特定の色（振動数が色を決める）の光を出す（吸収のときはその色の補色である色の光がみえることに注意）。

2、

共役系が長いと波長の長い光、すなわち振動数が小さい、エネルギーの小さい光を吸収し、励起しやすくなる。つまり、吸収しやすくなり、その分放出する機会も増えるので色がつきやすくなる。

この2点がヤマのようである。

これとか、分子特有のスペクトル（振動、回転）をおさえればおそらくクリア。

第4問

この教官はオゾンが好きなようなので出るかもしれない。

エンタルピー、エントロピー、ギブスの自由エネルギーは化学熱力学でもやっただろうから（僕は全然講義に出てないが）そっちの教科書も参照。

ΔG が正か0か負かが全て。

正なら反応は進むし、0なら平衡状態。負なら反応は逆向きに。

第5問

おまけ程度なので、簡単のようだが、水素結合は理解しといたほうが良いかも。

そして、この講義、「基礎」なだけあって、概念を理解しておけば大丈夫なようだ。

2006年度の問題は手に入らなかったためなんともいえないが、計算問題はあまり出ないだろう（これは教官自身も講義中語っていた）。

そして、解答用紙がどんなものかわからないためどんくらい記述すべきなのかわかりません。解答例が手に入らなかったため申し訳ない。

そして僕の解答例があつてる保障はありません…

レジュメにはやたら難しそうなグラフやらなんやらがあるが、そこまで詳しく理解しなくてもよさそうだ。