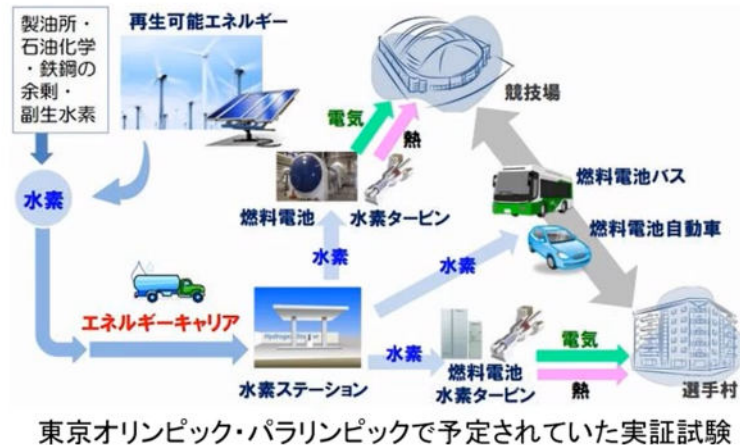
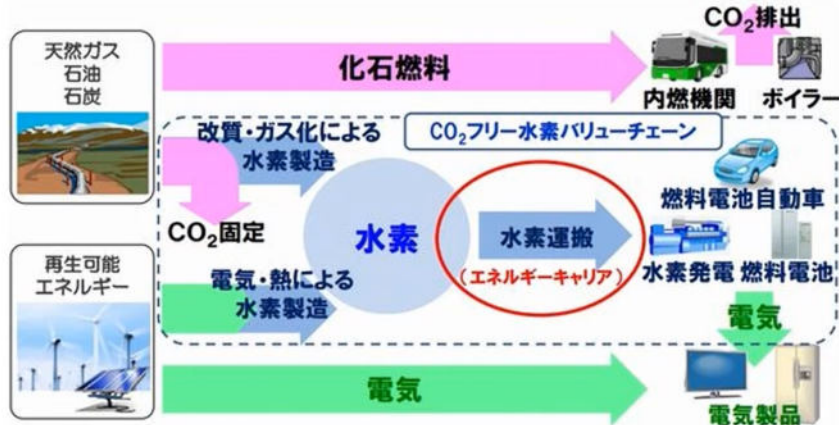


本動画講義のファイルを

- ・データとして保存すること
- ・外部に動画講義を拡散すること

を固く禁じます。

約30秒後に 動画講義は自動的に始まります。



化学基礎 Ⅰ

分子軌道法による解説で水素分子の話しがたくさんでできましたので、本日は水素エネルギーに関する話をします。

化石燃料の利用によるCO₂等のガスの排出は、様々な環境問題を引き起こしています。太陽光や風力などの再生可能エネルギー（自然エネルギー）を利用するとクリーンな発電が可能です。エネルギーの利用が日任せ・風任せになるという問題点があります。

再生可能エネルギーを有効利用する手法として、電気を貯める蓄電地を高性能化するという方法以外に、水素を用いる手法も有力です。水素を用いる発電技術の代表例は燃料電池ですね。しかし、水素を低コストかつ低環境負荷で製造し、それを運搬・貯蔵する技術の確立に課題があります。

低環境負荷で製造された水素を得る手法として、海外の再生可能エネルギーで製造された水素を輸入することも考えられています。また、水素を運搬する観点では、アンモニアや有機ハライドにして運搬し、現地で水素を製造するという方法が考えられています。

工学研究科 マテリアル工学科 入山 恭寿
工・9号館 519号室
iriyama@numse.nagoya-u.ac.jp

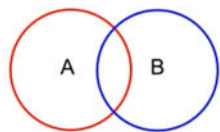


確認テスト

1. 原子価結合理論と分子軌道による化学結合の考え方の違いについて説明せよ。

原子価結合理論

電子は特定の原子に所属しており、二つの原子が一つづつ電子を出し合って共有することで結合ができると考える



電子を 電子1 と 電子2に区別する
A,Bは 各HIに存在する電子の1電子波動関数

$$\psi_{VB} = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

共有結合

電子1がAに属し
電子2がBに属する

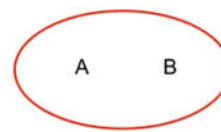
共有結合

電子2がAに属し
電子1がBに属する

共有結合のみを考慮
イオン結合性は無視

分子軌道理論

電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体に広がる状態を考えている



電子を 赤、青で区別する
2つの電子が両方とも片方の原子の上に来ることもあり得る

$$\psi_{MO} = \underbrace{A(1) + B(1)}_{\text{電子1に対する線形結合}} \times \underbrace{A(2) + B(2)}_{\text{電子2に対する線形結合}} = \underbrace{A(1)B(2) + A(2)B(1)}_{\text{共有結合}} + \underbrace{A(1)A(2) + B(1)B(2)}_{\text{イオン結合}}$$

$H_A^+H_B^+$

$H_A^+H_B^-$

共有結合+イオン結合を考慮
イオン結合性を考慮しすぎ

原子軌道の線形結合 (Linear Combination of Atomic Orbitals):

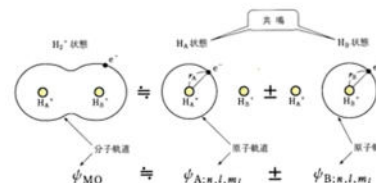
ある一個の電子を考え、その電子が原子Aにも原子Bにも見出すことができるとすると、その電子の全波動関数(ψ : 1電子波動関数)はそれらの重ね合わせで表される

$$\psi = c_A\phi_A \pm c_B\phi_B$$

ϕ : 原子軌道

c : 各原子軌道が分子軌道に寄与する割合

+ のほうが エネルギーが低い



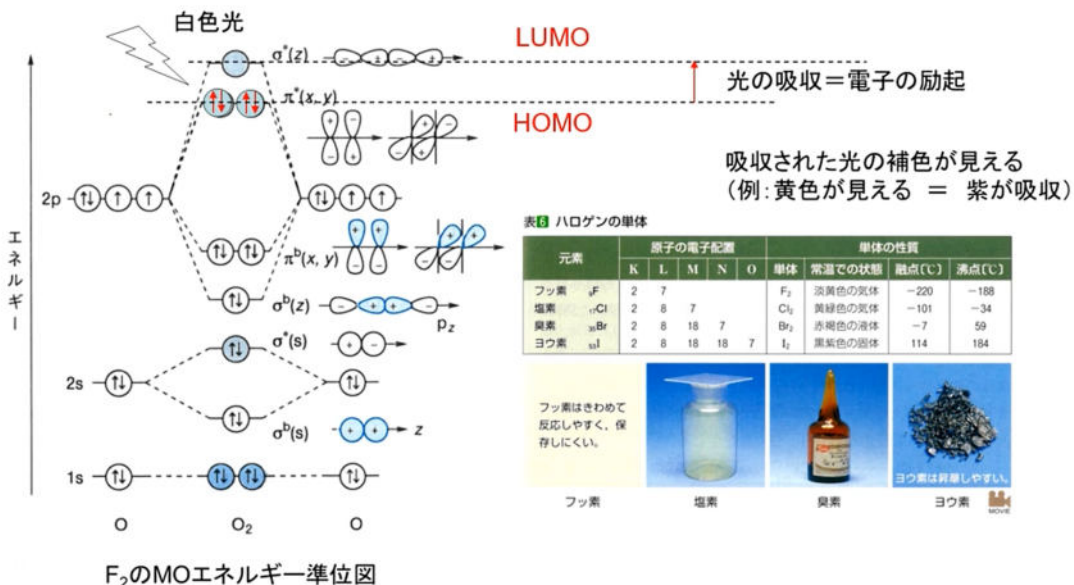
軌道近似: 分子中にN個の電子が存在する場合、その分子の波動関数 ψ はN個の1電子波動関数の 積 で表されると仮定する。

$$\Psi = \psi(1)\psi(2)\cdots\psi(N)$$

ψ^2 : 分子中で対象として
いる電子の存在確立

確認テスト

2. F_2 と Cl_2 において、それぞれ2p軌道、3p軌道から同様な分子軌道が形成されるとする。ハロゲンガスの着色状態をもとに、これら分子軌道におけるHOMOとLUMOのエネルギー差について説明せよ。



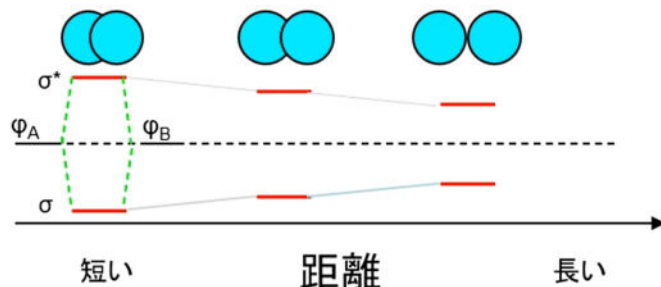
ハロゲンガスの着色

→ π^* (HOMO) から σ^* (LUMO) への電子励起に対応

電気陰性度が大きく、小さな原子程、
電子励起に大きなエネルギーが必要

($F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ の順で HOMO-LUMO のエネルギー差は小さくなる)

例: 水素



一般に、波動関数の重なりが小さくなると、
分子軌道のエネルギー差は小さくなる。
(従って角度にも依存する(例:p軌道))



第二周期の等核二原子分子 (O_2)

O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$

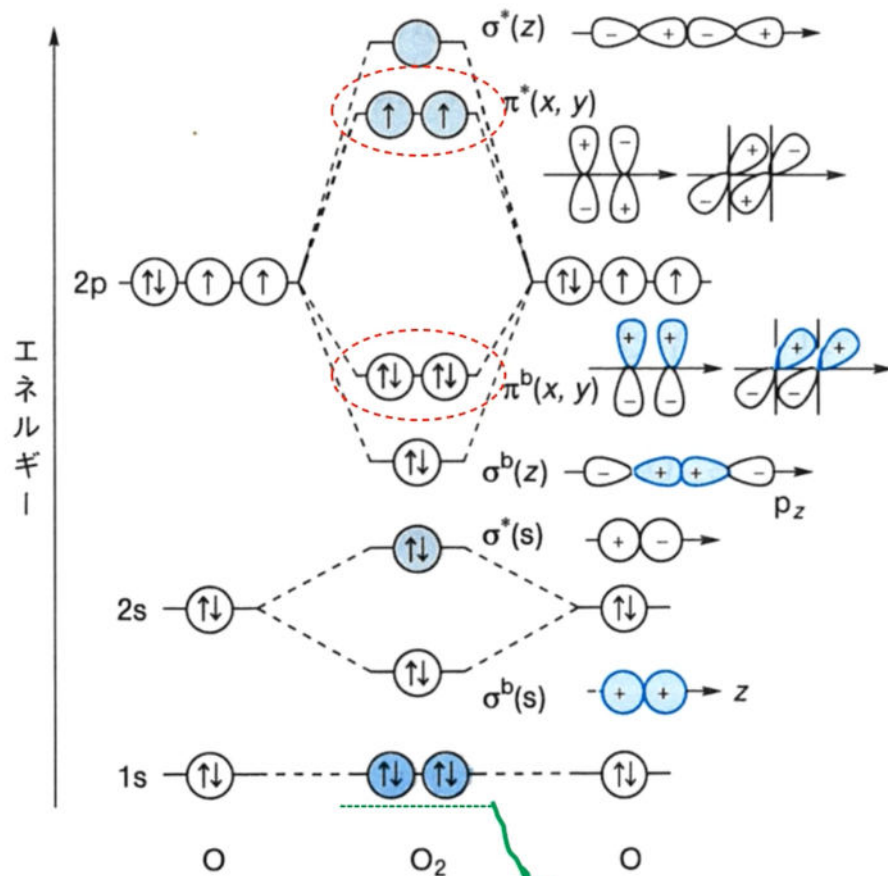


図 4.5 O_2 の MO エネルギー準位図

原子軌道の数 = 分子軌道の数

原子軌道は1s、2s、2pの全ての軌道と考え、各原子5個。その結果、10個の分子軌道が生成する

各分子軌道にはスピンの異なる二つの電子が入る。

電子は、分子軌道においてエネルギーの低い所から占められる。

電子の数は各8個であり、計16個の電子をエネルギーの低いところから入れていく。

同じエネルギー準位の分子軌道がある場合には、電子は別々の軌道にはいる(フントの規則と同様)

例: 左図の赤点線領域

省略されていますが、1sによる分子軌道は結合・反結合それぞれに電子が入るために結合には関与せず相殺されます。



4章 分子軌道法による結合と構造の解釈

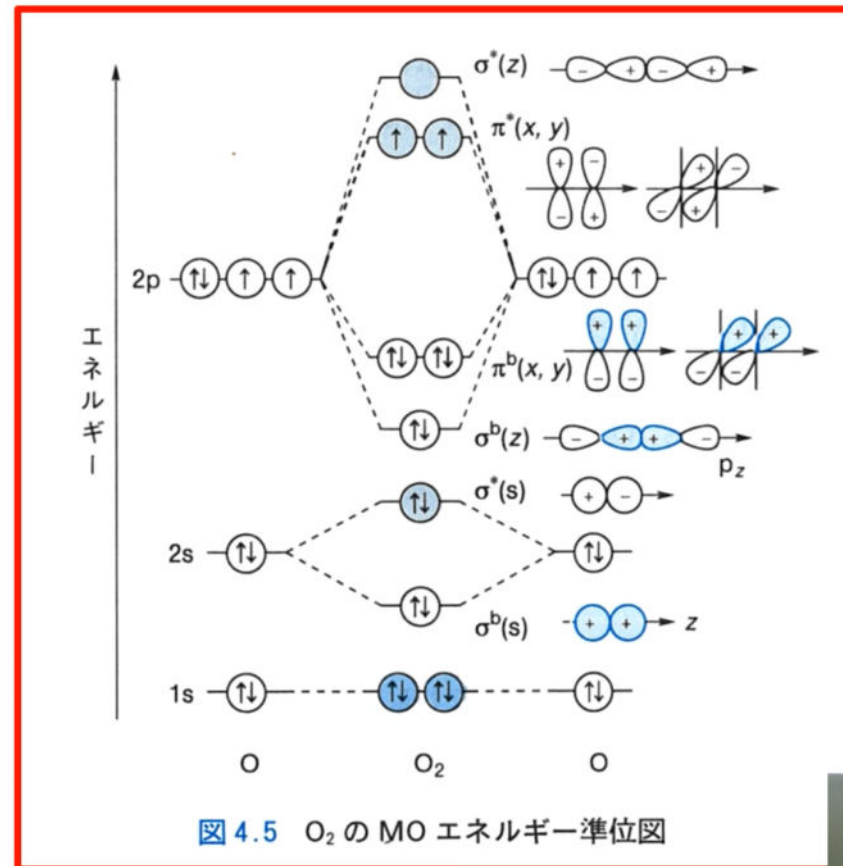
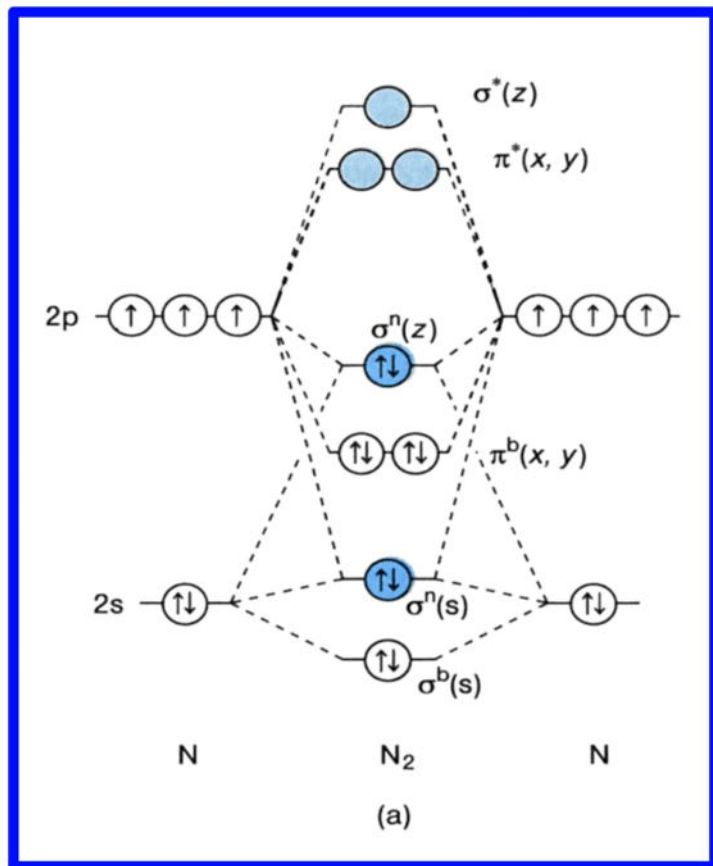
4.2 等核二原子分子の分子軌道(続き)

4.3 異核二原子分子の分子軌道

4.4 期末試験範囲には含みません



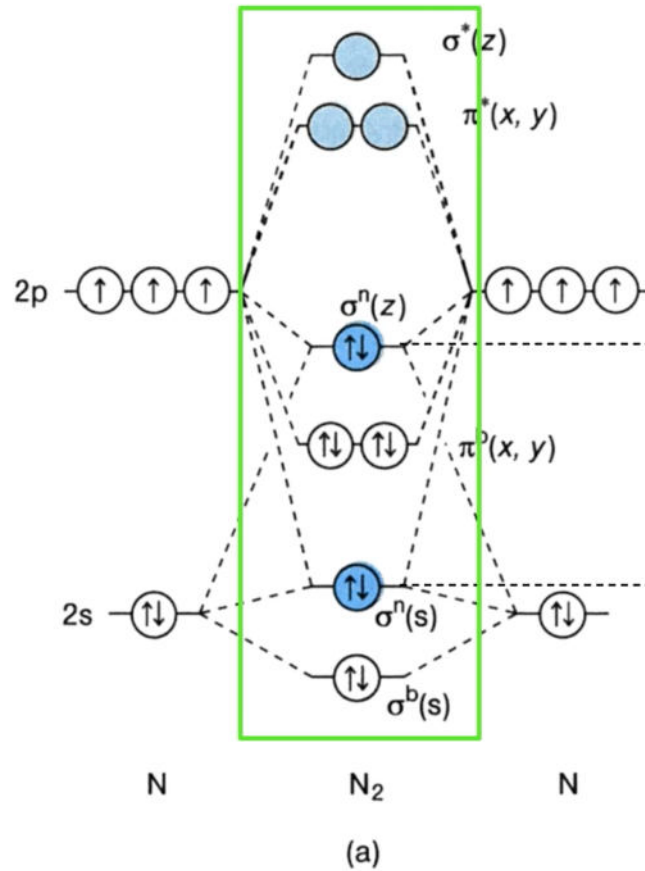
Li Be B C O N | O F



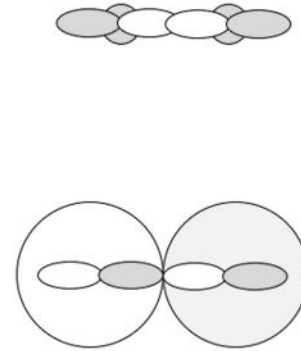
O F → 2s軌道と2p軌道のエネルギー差が大きい → 2s、2p軌道それぞれで分子軌道を形成
 Li~N → 2s軌道と2p軌道のエネルギー差が小さい → 2s、2p軌道が混ざって分子軌道を形成



Li Be B C O N | O F



教科書では $\sigma^n(s)$ と $\sigma^n(z)$ を非結合的としているが、これらをそれぞれ σ^ と σ とする考え方も多く、本講義では后者で議論をすすめる。

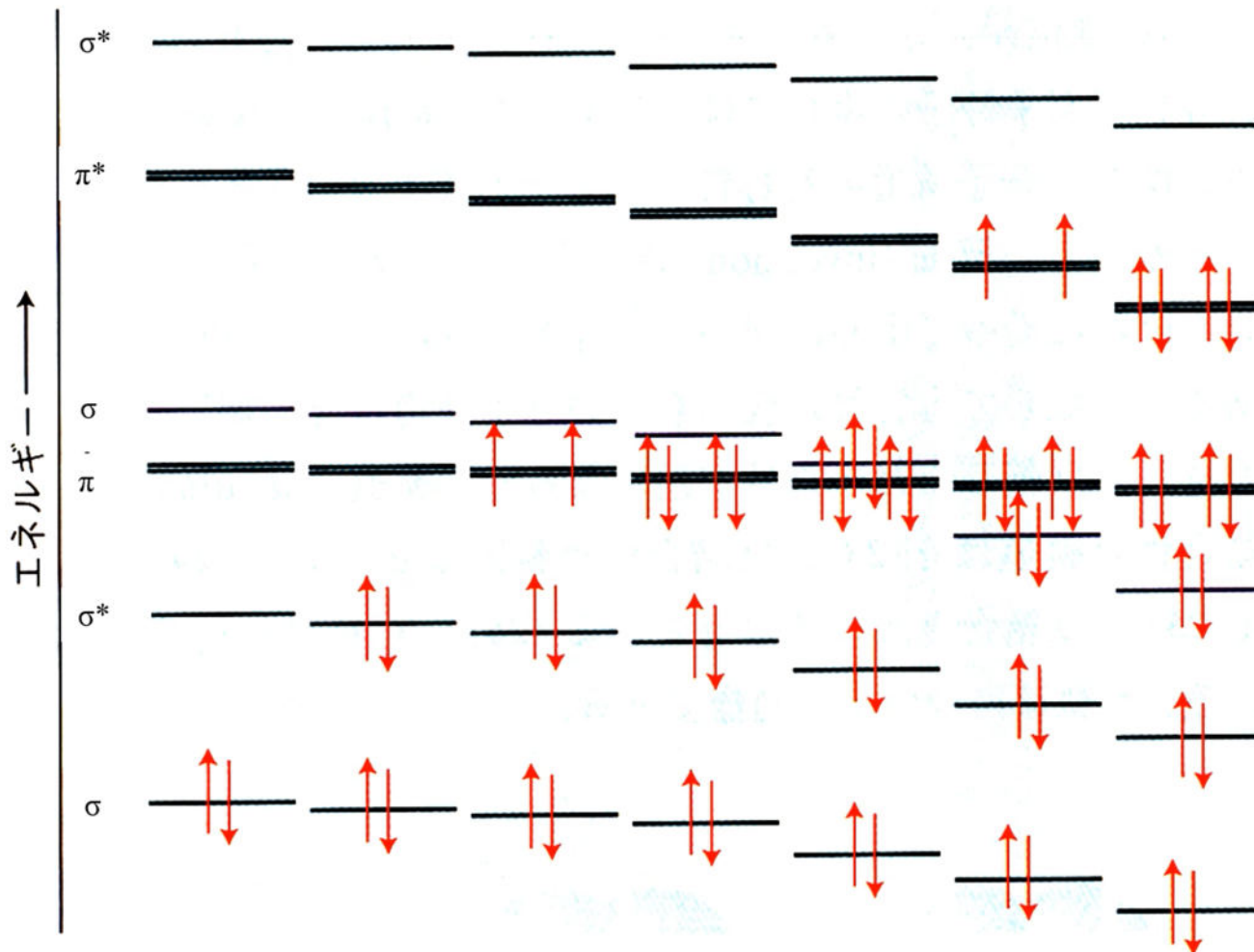


Li~N → 2s軌道と2p軌道のエネルギー差が小さい → 2s、2p軌道が混ざって分子軌道を形成



Li Be B C O N | O F

Li₂ Be₂ B₂ C₂ N₂ O₂ F₂



原子番号の増加 → エネルギーの低下

各二原子分子の結合次数を考えてみよう。

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

N: 結合性軌道にある電子の数
N*: 反結合性軌道にある電子の数

	結合(n)	反結合(n*)	結合次数(b)
Li ₂	2	0	1
Be ₂	2	2	0
B ₂	4	2	1
C ₂	6	2	2
N ₂	8	2	3
O ₂	8	4	2
F ₂	8	6	1

*上記基にp88の演習問題を考えてみましょう



4章 分子軌道法による結合と構造の解釈

4.2 等核二原子分子の分子軌道(続き)

4.3 異核二原子分子の分子軌道

4.4 期末試験範囲には含みません



4.3.1 HF分子

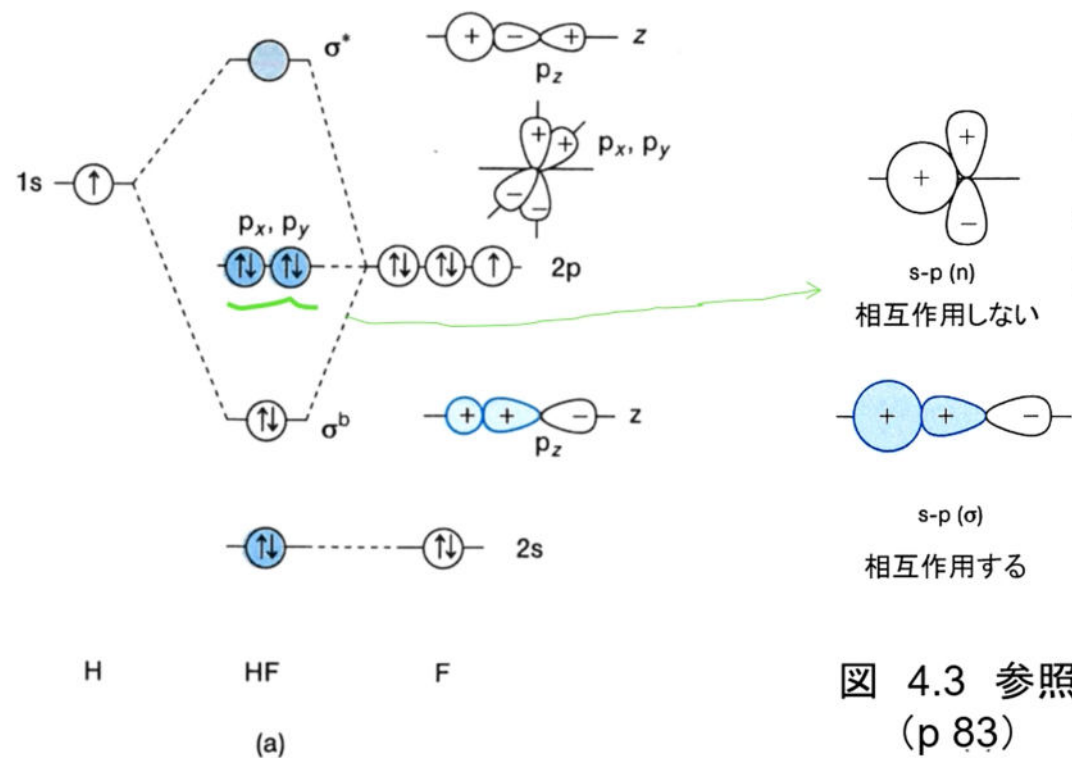


図 4.3 参照
(p 83)

図 4.7 HF の MO

(b)では F の 2s も結合に関与する。

2s は結合に関与しないと考えた場合

分子軌道の形成・電子の占有に関する基本ルールは同じ

分子軌道を机上で推測することはできない
(実験・理論計算によるアプローチが必要)

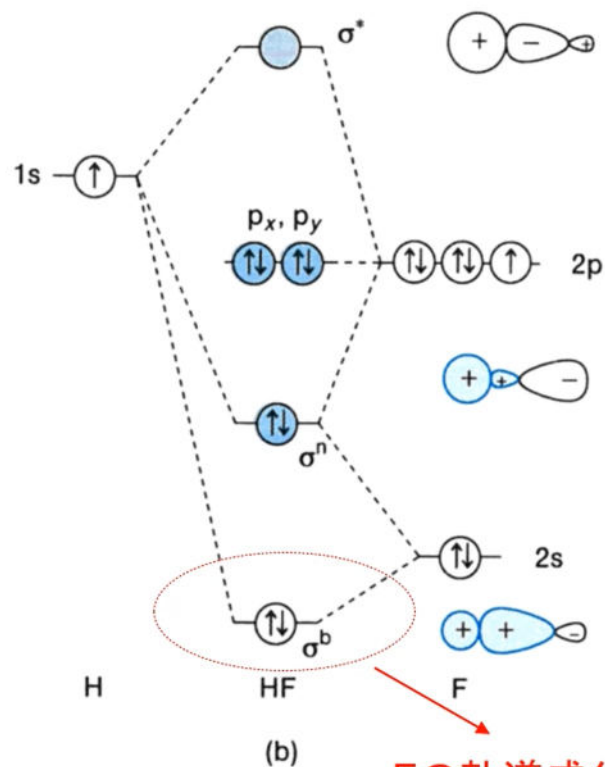
分子軌道をしめる電子の割合が変わる

軌道間での相互作用が生じず
非結合性軌道が現れる場合がある



4.3.1 HF分子

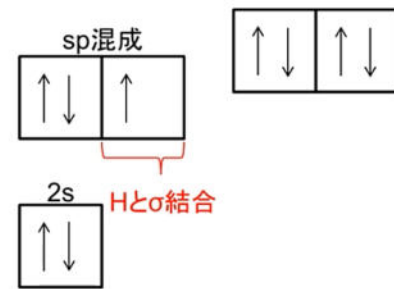
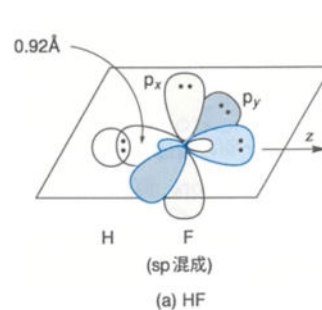
分子軌道理論



Fの軌道成分が多い

2s も結合に関与すると考えた場合

原子価結合理論

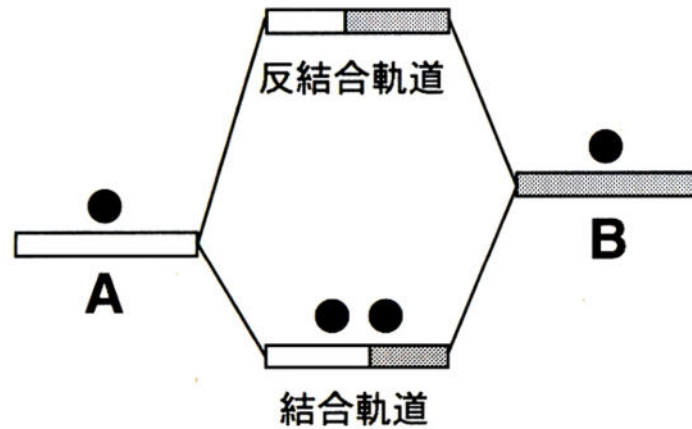


Fのsp混成の電子と
Hの1sの電子による電子対を両方で
共有することで単結合ができると
考える

→ 結合に係わる電子はFに寄っている
(電気陰性なFが電子対を引きつける)



エネルギー準位が近い場合

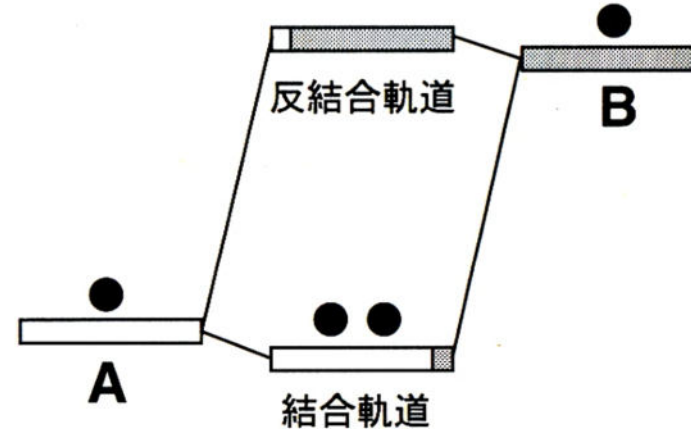


結合軌道におけるAの割合が
60%だとすると、

Aの電子数 1.0 → 1.2

Bの電子数 1.0 → 0.8

エネルギー準位が離れている場合



結合軌道におけるAの割合が
90%だとすると、

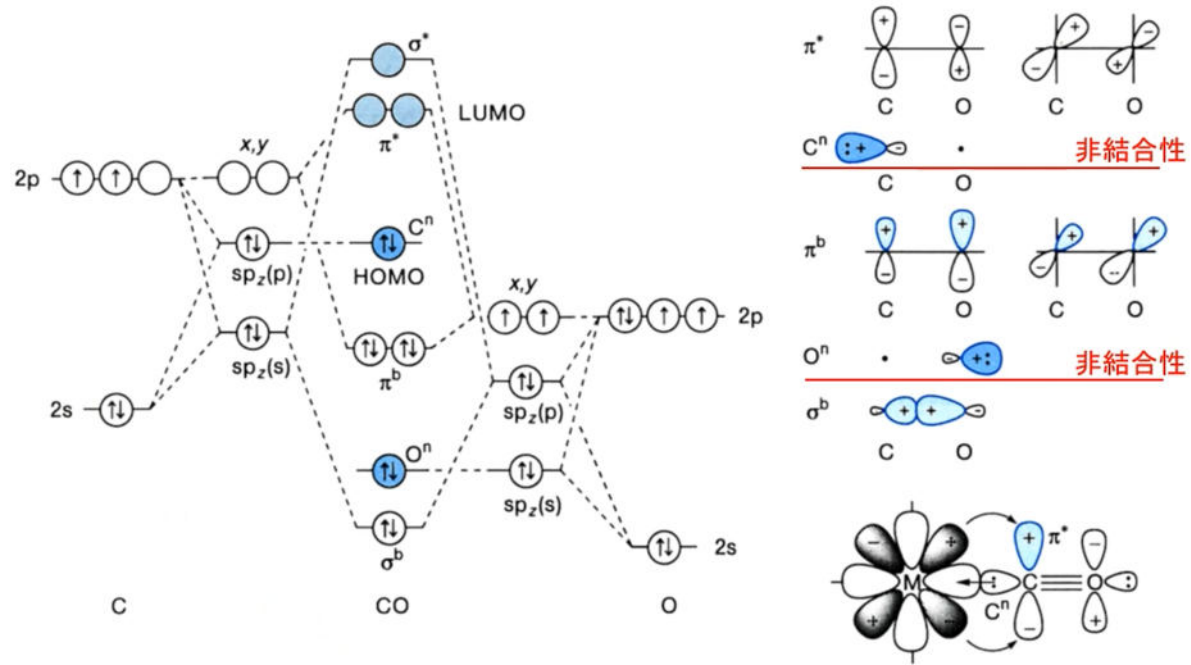
Aの電子数 1.0 → 1.8

Bの電子数 1.0 → 0.2

図3.10 エネルギー準位の位置関係による軌道間の相互作用の違い



4.3.2 CO分子 分子軌道理論

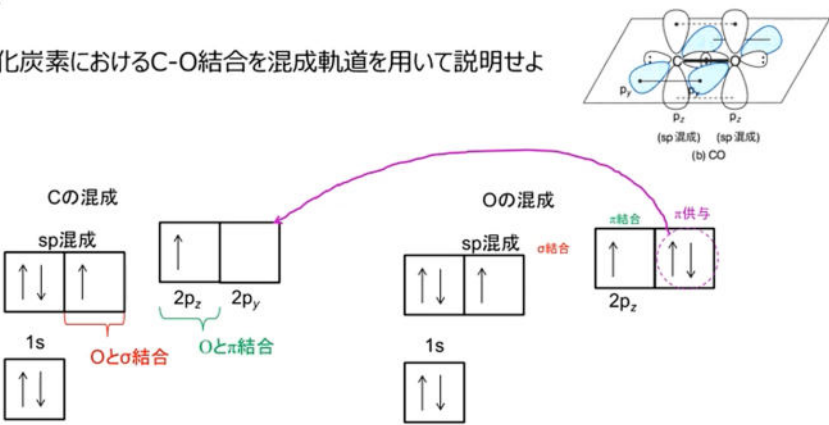


結合次数:3

第9回 (第8回 確認テスト) 原子価結合理論

確認テスト

1. 一酸化炭素におけるC-O結合を混成軌道を用いて説明せよ



以上から、C≡O は Cが負、Oが正の部分電荷をもった状況が生じる

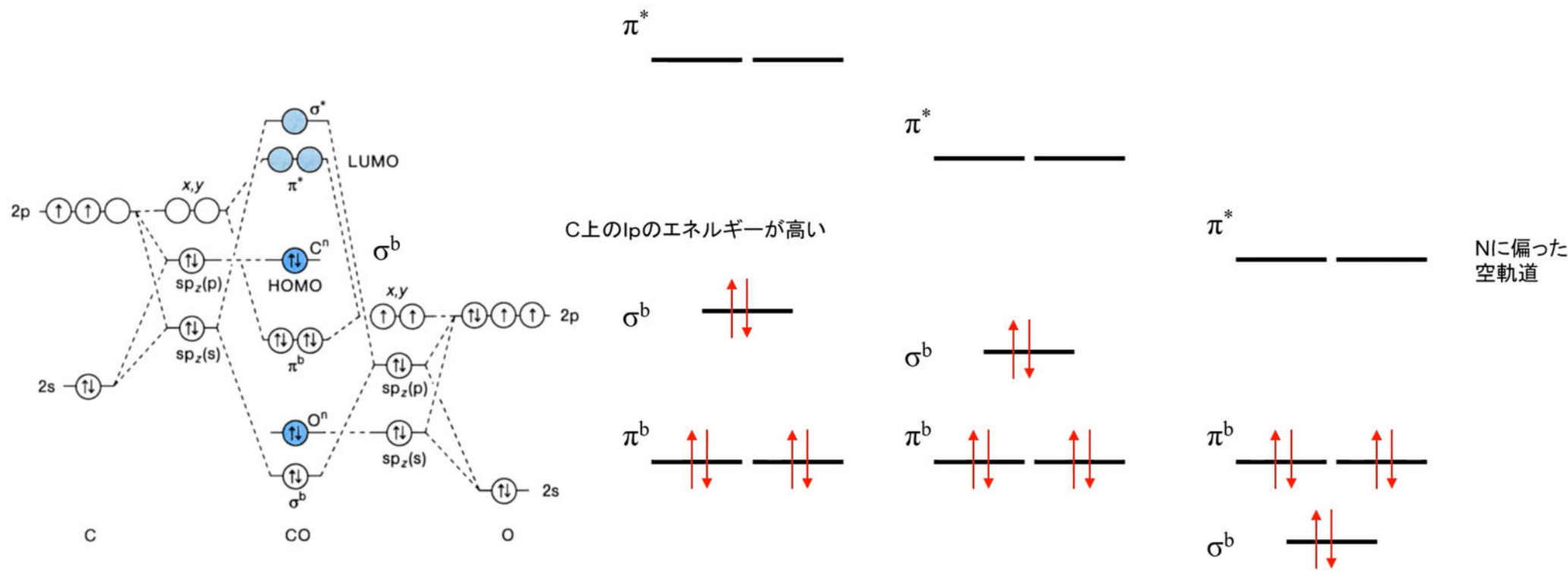


4.3.2 CO分子

CN⁻

CO

NO⁺



ドナー : 供与
アクセプター: 受容

σ ドナー性

π アクセプター性



4章 分子軌道法による結合と構造の解釈

4.2 等核二原子分子の分子軌道(続き)

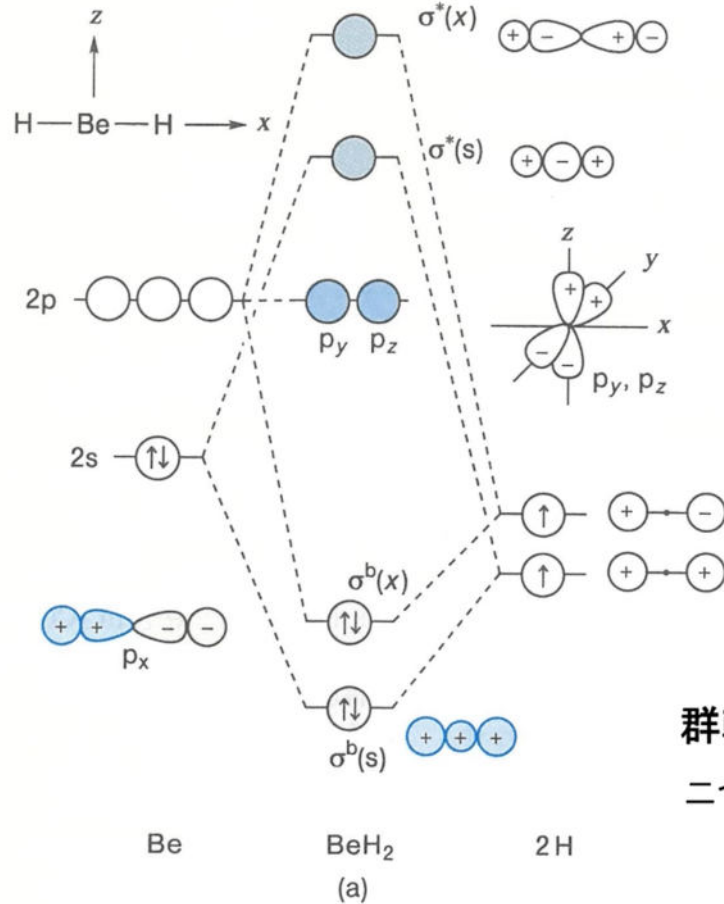
4.3 異核二原子分子の分子軌道

4.4 期末試験範囲には含みません



BeH₂

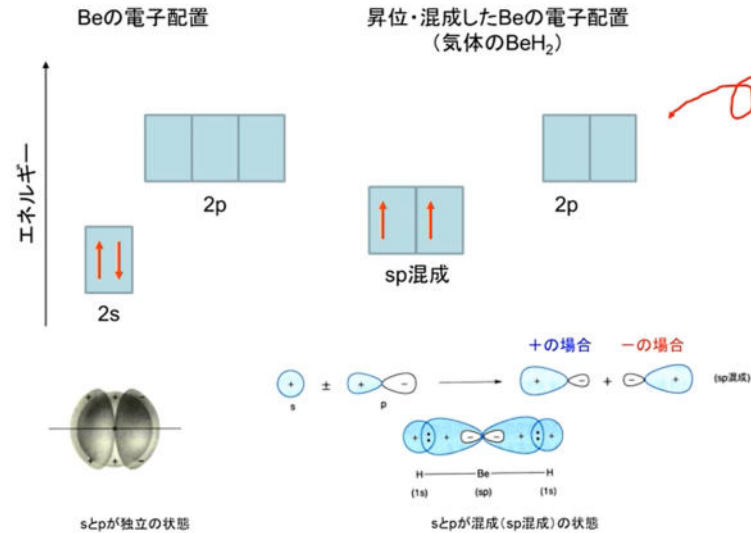
分子軌道理論



群軌道

二つのHの1sの組みあわせから考える軌道

原子価結合理論

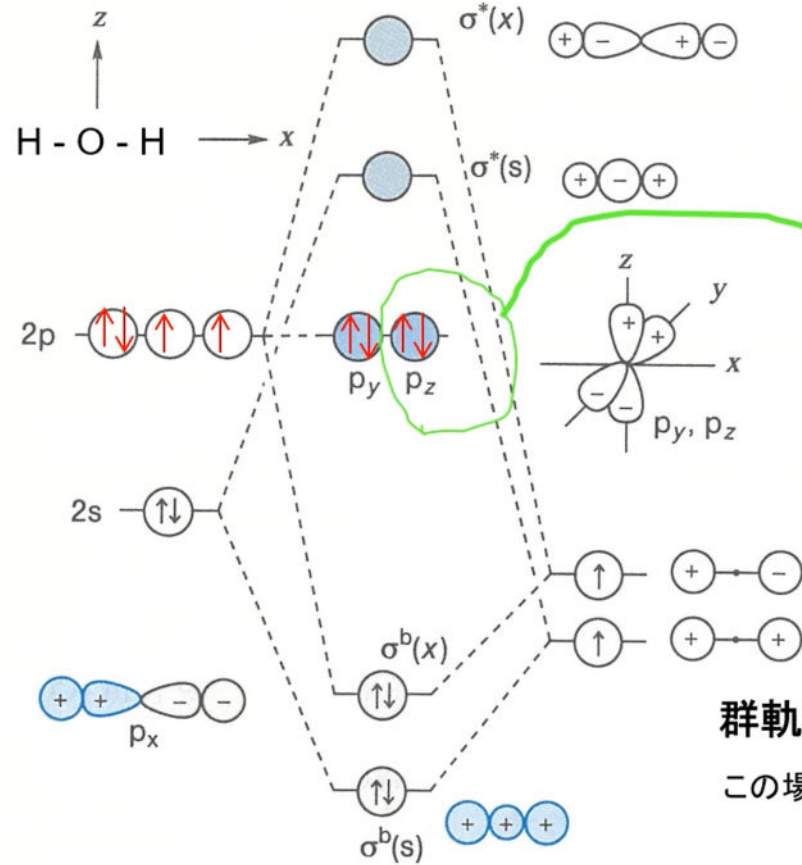


電子対を受け入れることが可能な空軌道 (ルイス酸: 化学基礎の最後の方で説明します。)

BeH₂ は 直線分子



H₂O (直線分子と仮定した場合)



群軌道が折れ曲がると

p_z との重なりが増える
→ エネルギーが低下する

p_x の重なりは低下する
→ エネルギーは増加する

群軌道

この場合、二つのHの1sの組みあわせからできる軌道

O

BeH₂
(a)

2 H

*図の都合でO(左側)の電子配置をBeと同じエネルギー位置に記載しているが、本来は全体的にもう少し下である(次頁参照)



H₂O（折れ線分子と仮定した場合）

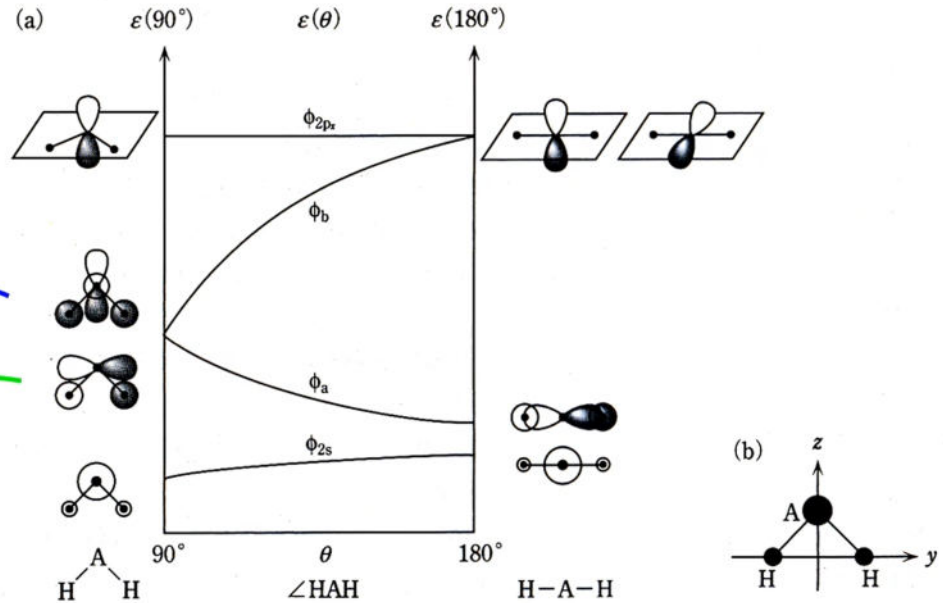
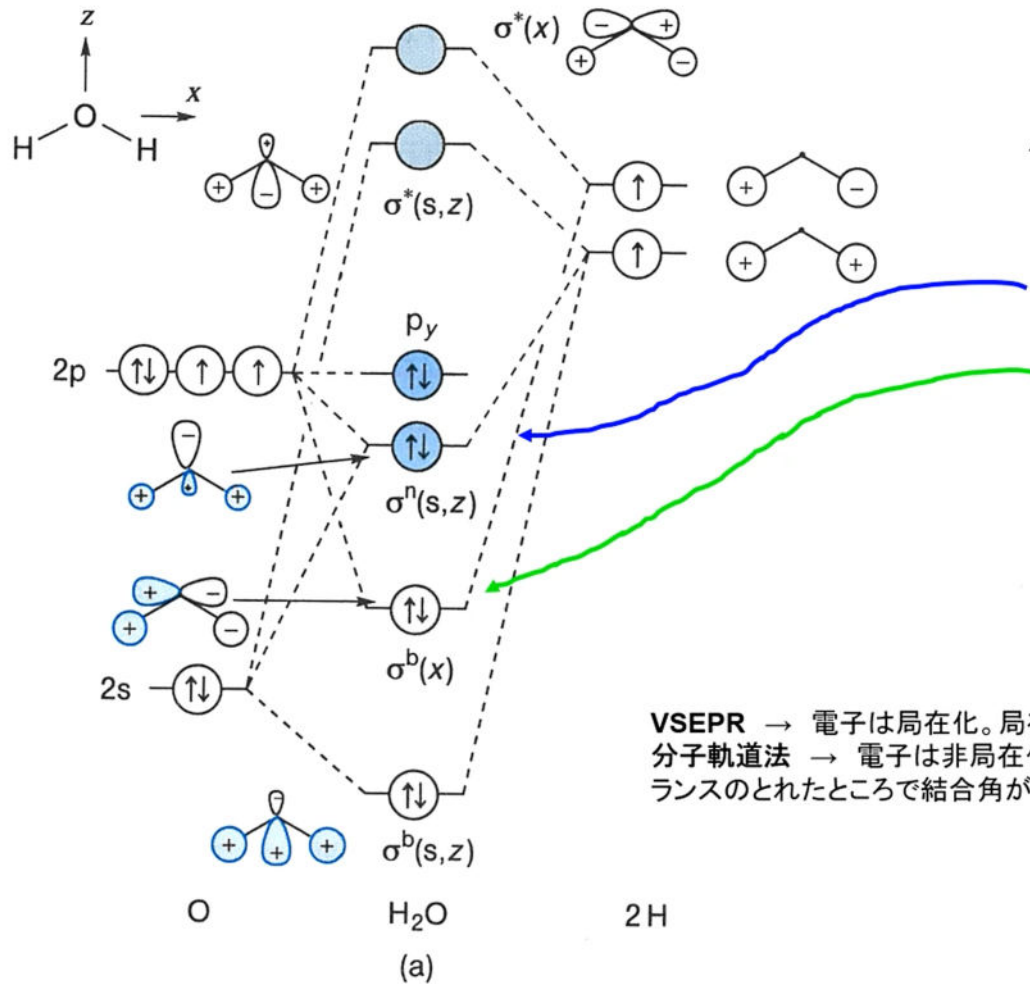


図 2・13 三原子分子の分子軌道の構成とエネルギー (a), および原子配置図 (b)

VSEPR → 電子は局在化。局在電子間の反発を考慮して分子形を推測
 分子軌道法 → 電子は非局在化。分子軌道エネルギーが結合角で変化し、バランスのとれたところで結合角が決まる（ウオルシュダイヤグラム p95）



確認テスト

1. Li ~ F の二原子分子において、常磁性をもつ分子を全て答えよ。
2. BeH₂分子の最低励起状態での構造を推定せよ (p112 章末問題)



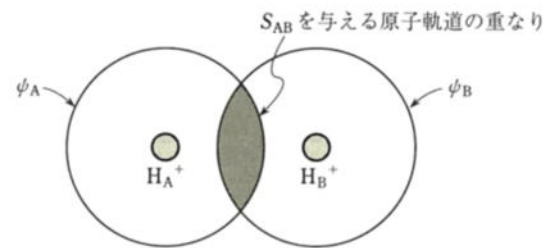
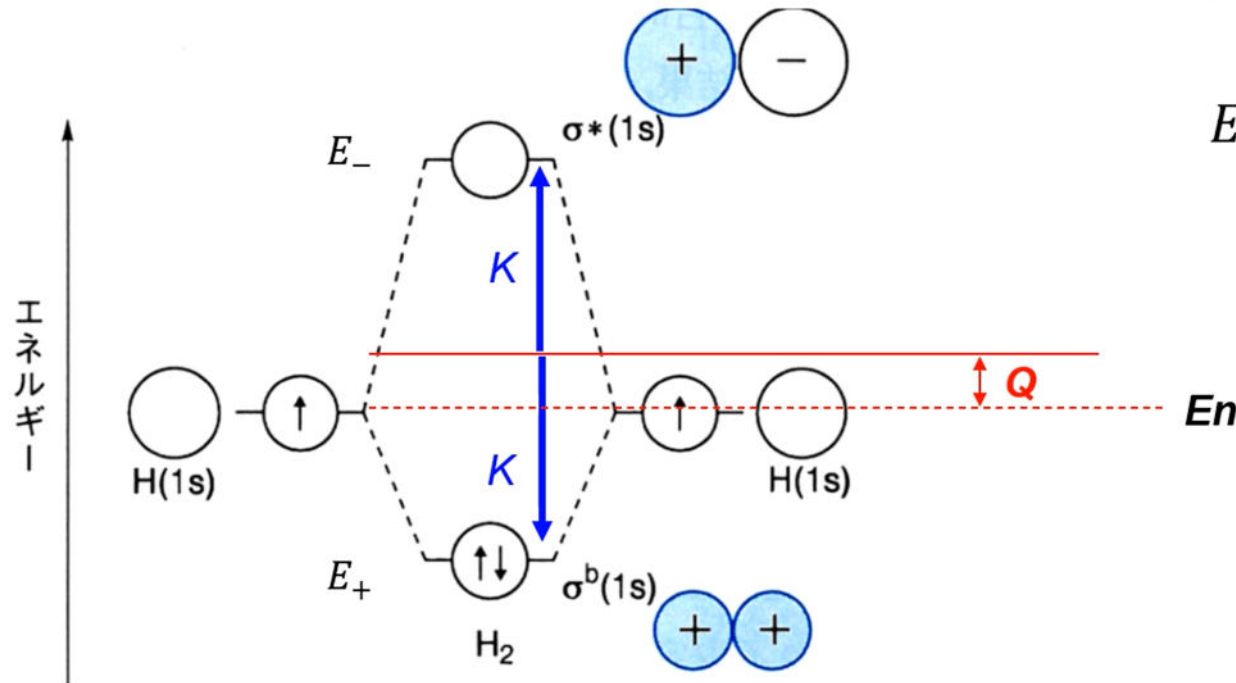
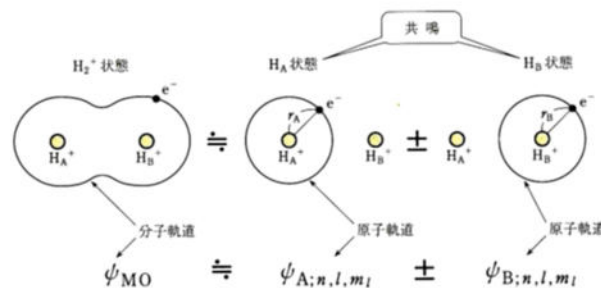


図 6.4 水素分子における原子軌道の重なり (概念図)



*LCAO近似

水素分子の分子軌道 (E_{\pm}) のエネルギー

$$E_{\pm} = E_n + \frac{Q \pm K}{1 \pm S_{AB}} \sim E_n + Q \pm K$$

Q : クーロン積分
電子密度間のクーロン反発

K : 共鳴積分
共鳴状態を取ることにによる安定化

S_{AB} : 重なり積分
原子軌道の重なり程度

