

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。



1899  
ジャメ・コンタント号  
フランスのアシュレで時速106kmを記録



1908  
T型フォード



Tino ハイブリッド(日産)

## 化学基礎 I

今日は 電気自動車 パート1 についてお話しします。

電気自動車は ガソリン自動車より早くに開発されたことをご存じでしょうか？19世紀末に、蒸気を用いる自動車に代わる実用電気自動車がイギリスで開発されました。その後、鉛蓄電池を搭載した電気自動車が開発され時速100kmを実現しました。しかし、20世紀初頭にフォード社により内燃機関を用いたT型フォードが開発され、内燃機関の台頭により電気自動車の開発は衰退しました。戦後にガソリン不足が生じると再び電気自動車の開発が注目されましたが、各地でガソリンスタンドができると再びその開発は停滞しました。

一方、ガソリン自動車の普及により大気汚染の問題が深刻化し、1990年には米国カリフォルニアにおいてZEV(ゼロ・エミッション・ビークル)の法案が制定され、環境問題解決の切り札として再び電気自動車の開発が注目されました。

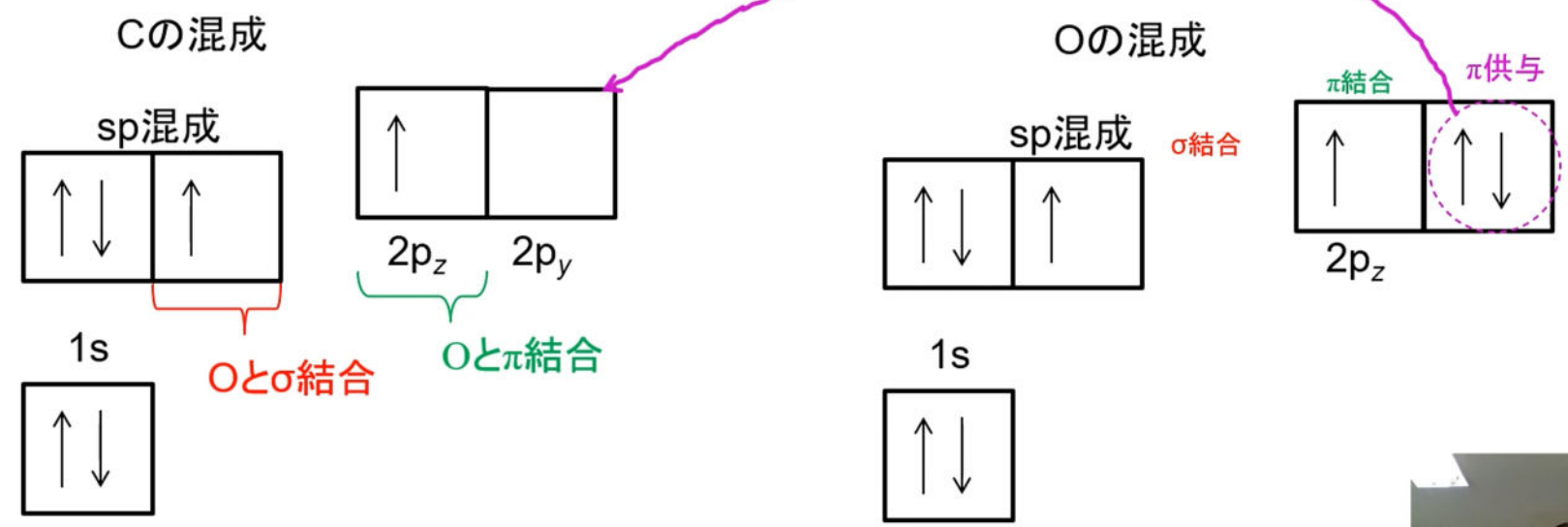
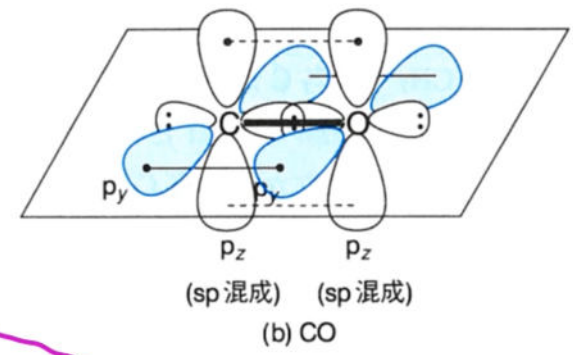
リチウムイオン電池が誕生したのは1991年。環境問題がクローズアップされている中で生みだされた高性能二次電池だったわけです。しかし、このリチウムイオン電池を搭載したハイブリッド自動車が世に出るまで、約10年の歳月がかかりました。

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. 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

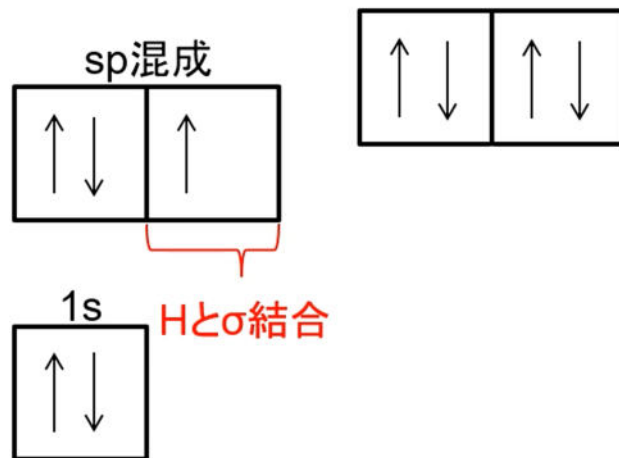
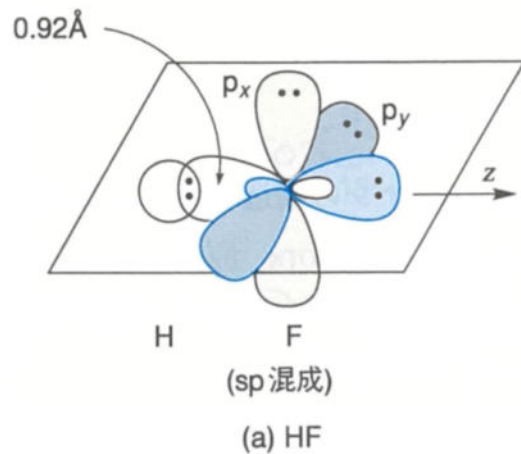


以上から、 $\text{C}\equiv\text{O}$  は Cが負、Oが正の部分電荷をもった状況が生じる



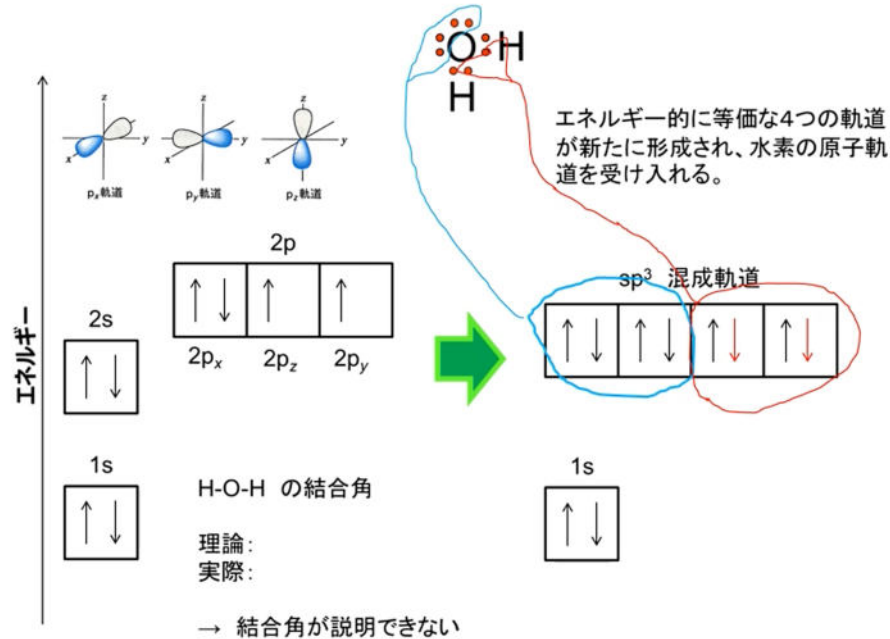
# 確認テスト

2. 教科書 3.3.6 の図3.14を参考に、HFのH-F結合を混成軌道を用いて説明せよ

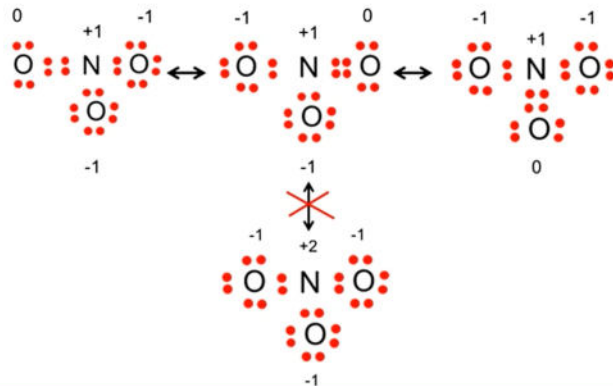


# 第8回の復習

H<sub>2</sub>O



共鳴構造



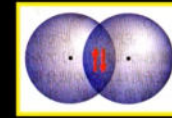
形式電荷の分離が著しい構造は共鳴に寄与しない  
オクテットをみたさない構造は不安定で共鳴に関与しない

## 昇位 と 混成

ルイス構造(電子式)

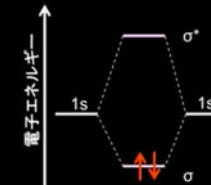


原子価結合理論  
(3章)



混成軌道の概念に基づいた解釈  
電子は局在化  
分子構造の定性的な推定に有用

分子軌道理論(4章)





## 3章 原子価結合法と化合物の構造

### 3.4 VSEPR則

### 3.5 VSEPR則では説明できない構造 (こちらは読んでおいて下さい)



# VSEPR

分子の立体的な形の類推

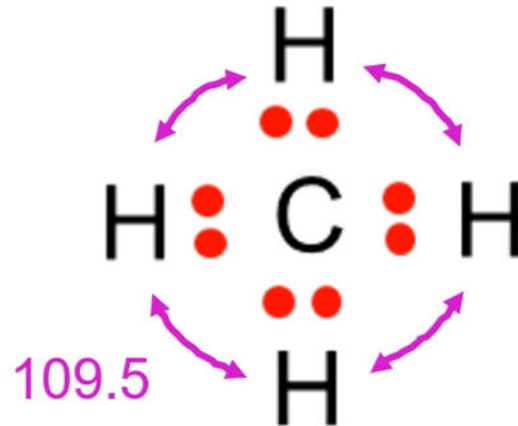
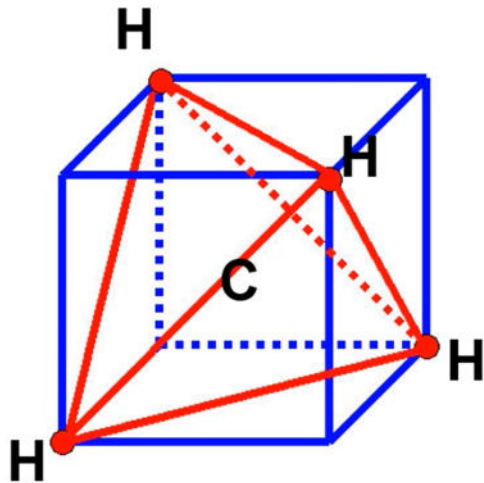
基本：オクテット則をもとに考える

高電子密度領域は反発

孤立電子対と孤立電子対 > 孤立電子対と結合領域 > 結合領域と結合領域

電子対間の反発は、その角度が $90^\circ$ より十分大きいときに無視できる

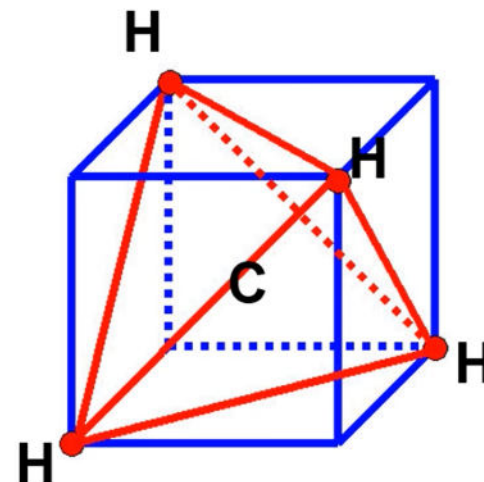
中心原子は たいていは電気陰性度の低い原子





中心原子の価電子の電子配置 : C (2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>2</sup>  
 中心原子周りの電子対の数:  $(4 + 1 \times 4) / 2 = 4$

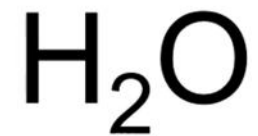
結合原子の数 : 4個  
 二重結合の数 : 0個  
 孤立電子対の数 : 0個



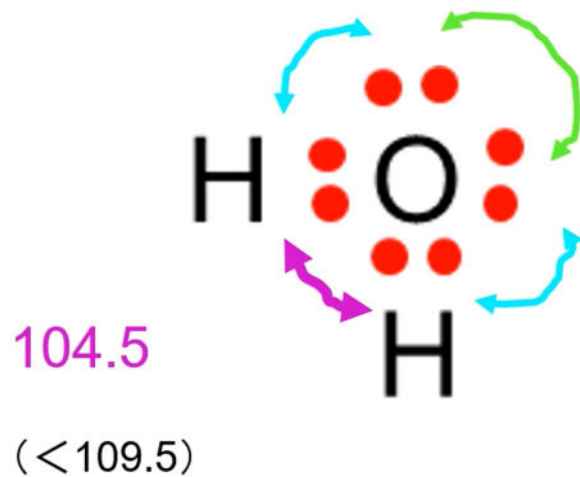
化学式	中心原子の価電子の 電子配置	電子対の数	結合原子 の数	二重結合の数	孤立電子対の 数	構造
CH <sub>4</sub>	C(2s)2(2p)2	$(4 + 1 \times 4) / 2 = 4$	4	0	0	正四面体







孤立電子対と孤立電子対 > 孤立電子対と結合領域 > 結合領域と結合領域





中心原子の価電子の電子配置 : O (2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup>

中心原子周りの電子対の数:  $(6 + 1 \times 2) / 2 = 4$

結合原子の数: 2個

二重結合の数: 0個

孤立電子対の数: 2個

化学式	中心原子の価電子の 電子配置	電子対の数	結合原子 の数	二重結合の数	孤立電子対の 数	構造
H <sub>2</sub> O	O (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>4</sup>	$(6 + 1 \times 2) / 2 = 4$	2	0	2	折れ線

この3つの“和”は 電子対の数  
と同じになる



# CO<sub>2</sub>

中心原子の価電子 : C 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>

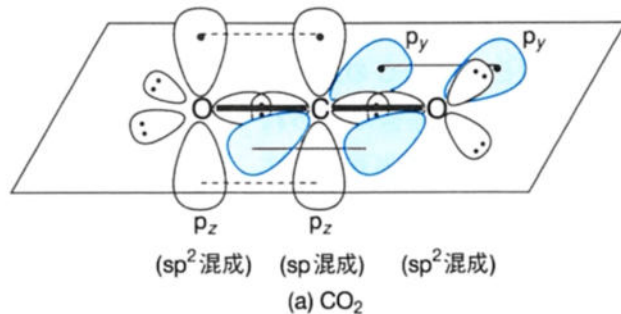
中心原子周りの電子対の数:  $(4 + 2 \times 2) / 2 = 4$

結合原子の数: 2 (結合領域)

二重結合の数: 2

孤立電子対の数:  $4 - 2 \times 2 = 0$

化学式	中心原子の価電子の 電子配置	電子対の数	結合原子 の数	二重結合の数	孤立電子対の 数	構造
CO <sub>2</sub>	C (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>2</sup>	$(4 + 2 \times 2) / 2 = 4$	2	2	0	直線

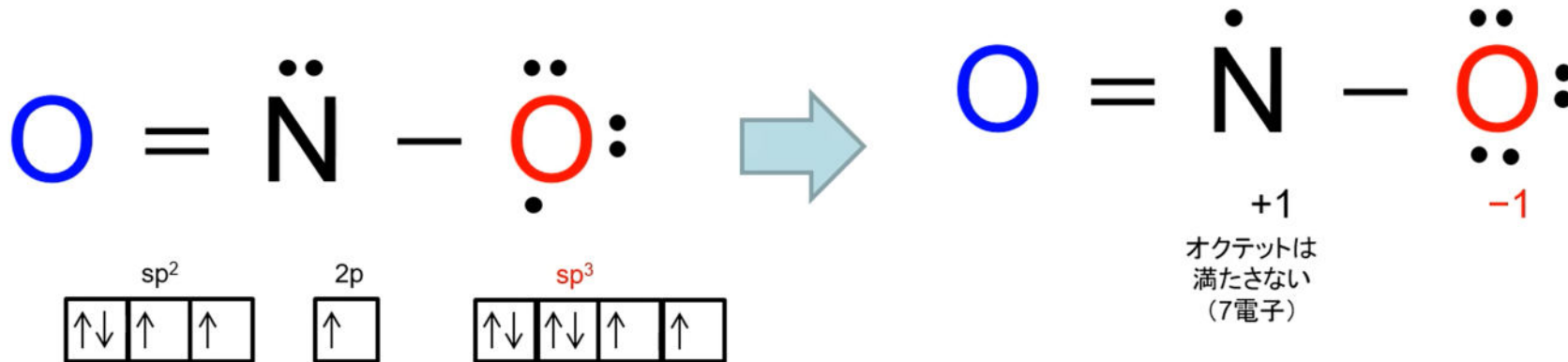


この3つの“和”は 電子対の数  
と同じになる

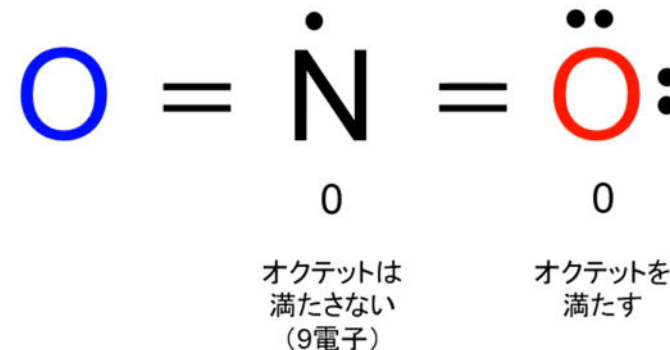


# NO<sub>2</sub>

化学式	中心原子の価電子の電子配置	電子対の数	結合原子の数	二重結合の数	孤立電子対の数	構造
NO <sub>2</sub>	N: (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>3</sup>	(5 + 1×1 + 1×2) / 2 = 4	2	1	1	折れ線



Nの孤立電子対の電子が電気陰性度の大きなOに移る。  
 この際、右上構造(二重結合の位置が左右で入れ替わる構造も含め)  
 と右下構造(二重結合を形成)で共鳴構造をとると考えられる。

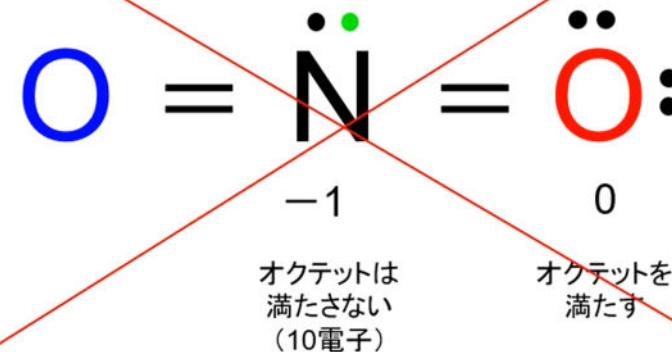
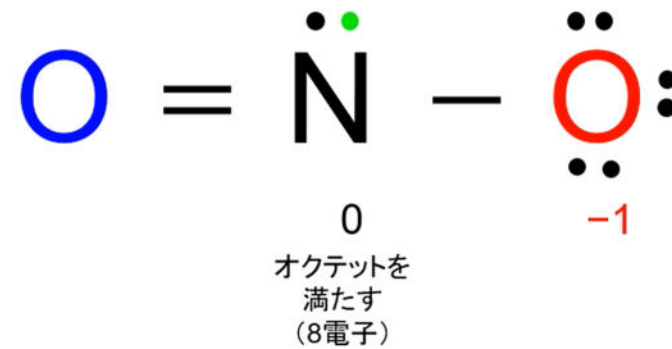


N-O 距離 : 1.19 Å (2~1.5重結合)  
 O-N-O 角度 : 134°



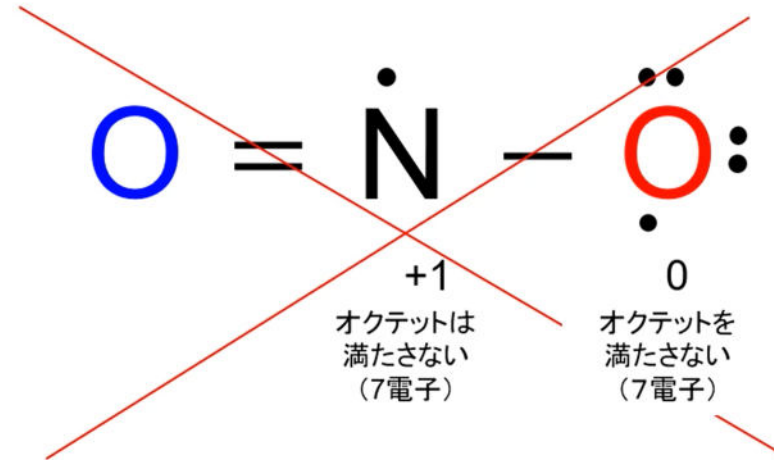


折れ線形状の分子

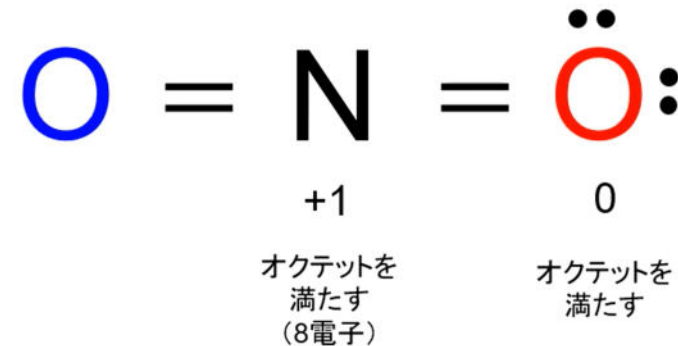


N-O 距離 : 1.24 Å (1.5重結合)  
O-N-O 角度 : 115°





## 直線形状の分子



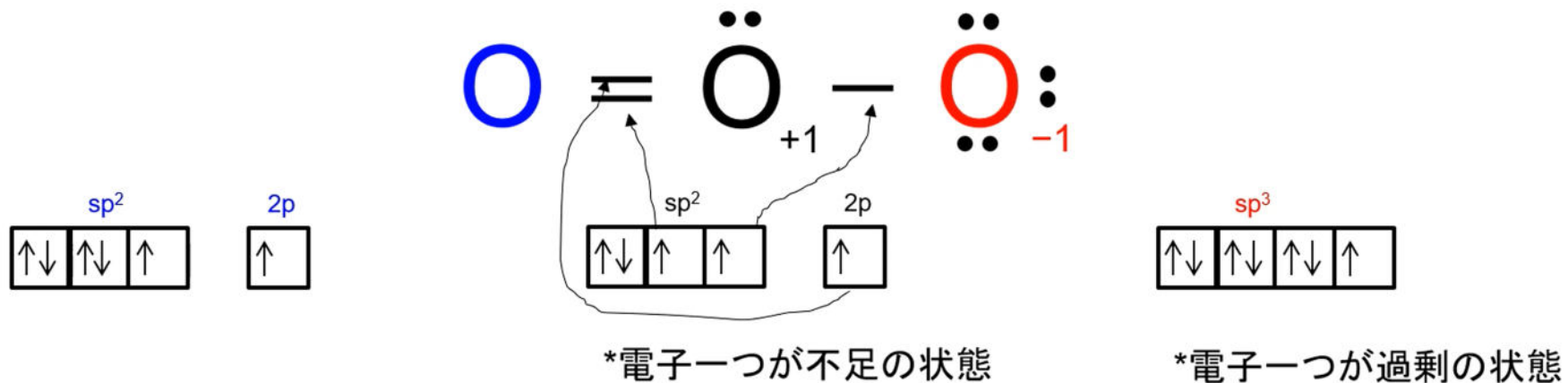
N-O 距離 : 1.15 Å (2重結合)  
O-N-O 角度 : 180°







化学式	中心原子の価電子の 電子配置	電子対の数	結合原子 の数	二重結合の数	孤立電子対の 数	構造
O <sub>3</sub>	O: (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>4</sup>	$(6 + 1 \times 1 + 2 \times 1) / 2 = 4.5$	2	1	1	折れ線



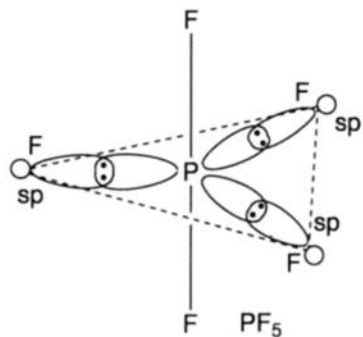
折れ線形状の分子



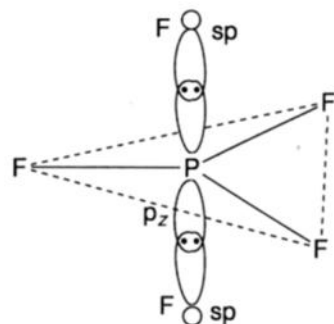
# 分子軌道の概念を 含めた構造の考え方



## 前回復習



面内結合  
(Pは $sp^3d$ または $sp^2$ 混成)



軸方向の結合

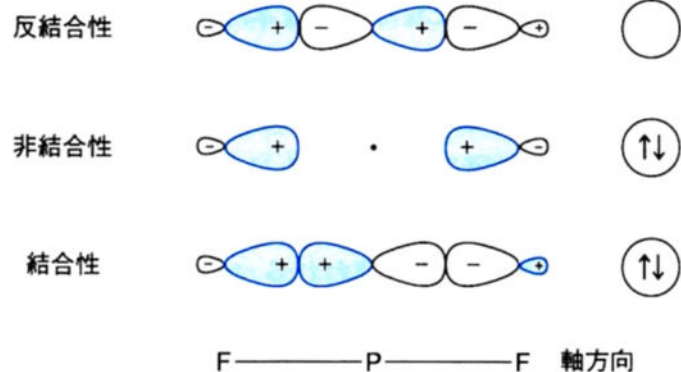
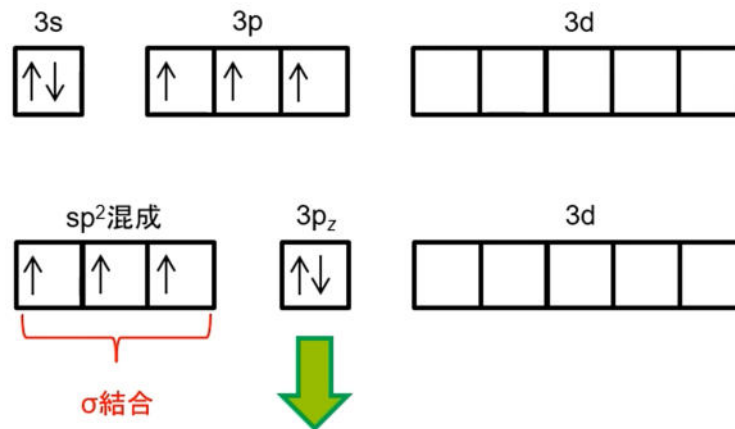


図3.11 PF<sub>5</sub>の構造と結合

## 3中心4電子結合 (3c-4e)

3つの原子が4個の電子で繋がる(非結合軌道を利用)



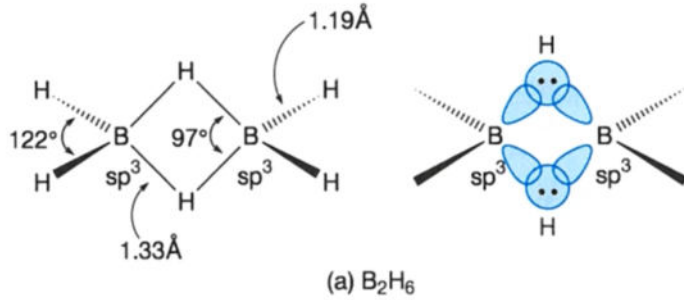
各Fから1つの軌道(計2つ)とPの $3p_z$ を合わせた計3つの軌道から、3つの分子軌道(結合性、非結合性、反結合性)が構築される。

分子間の結合次数(結合数)は結合性軌道を占める電子と反結合性軌道を占める電子の数に依存し、  
 $(\text{結合軌道電子の数} - \text{反結合軌道電子の数}) / 2$   
 となる。この場合、  
 $(2 - 0) / 2 = 1$

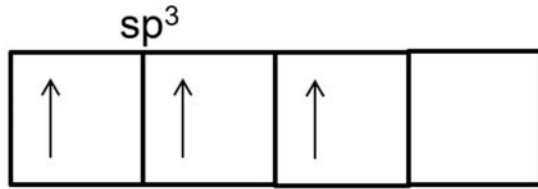
これが二本の結合をまかなうので、  
 見かけ上、**垂直方向のP-Fの結合は0.5結合**となる。  
 結合の数が見かけ上減るので、P-F間の距離は  
 垂直方向P-F距離(0.5結合) > 面内P-F距離(1重結合)



参考:  $B_2H_6$  (3中心2電子結合 ジボランの事例)

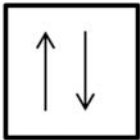


Bの混成

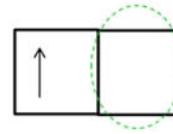
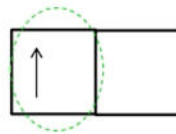


Hと $\sigma$ 結合

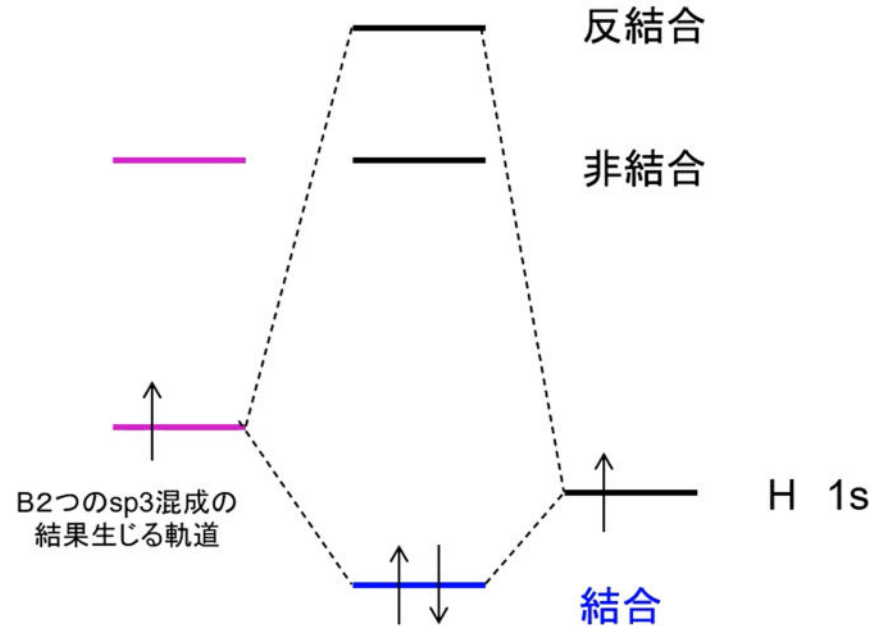
1s



隣のBの $sp^3$ 混成軌道と分子軌道を形成



\*電子の入っている軌道(左)が 隣のBの電子の入っていない軌道(右)と相互作用。 同じ組み合わせが2組みあるが、ここでは1組みのみを考えて3原子の結合を考える。



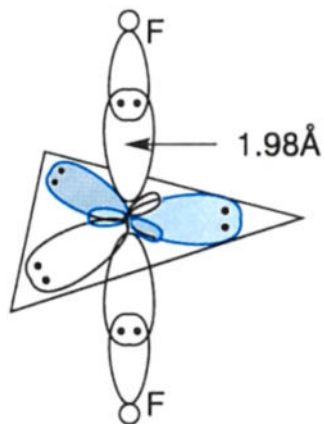
Bの2つの軌道からなる分子軌道とH1sの軌道で分子軌道が形成され、**結合軌道に電子2つが占有**して、2電子により3つの原子が結合する。

3つの原子が2つの電子で繋がる 3中心2電子結合



# XeF<sub>2</sub>

化学式	中心原子の価電子の 電子配置	電子対の数	結合原子 の数	二重結合の数	孤立電子対の 数	構造
XeF <sub>2</sub>	Xe: (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>6</sup>	(8 + 1×2) / 2 = 5	2	0	3	直線



(中心のXeはsp<sup>3</sup>dまたはsp<sup>2</sup>混成)  
(c) XeF<sub>2</sub>

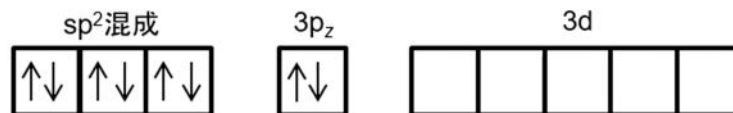


昇位・混成だけの考え方



孤立電子対同士が  
最も離れた配置を取る

分子軌道理論を入れた考え方

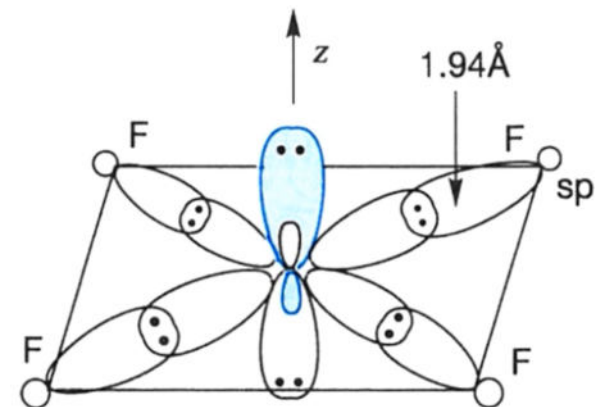


三中心四電子結合(3c-4e)  
\*Xeから2電子、Fから各1電子。  
**3つの原子が4個の電子で繋がる  
(非結合軌道を利用)**

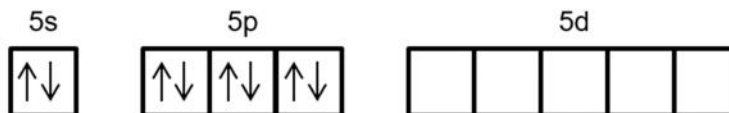


# XeF<sub>4</sub>

化学式	中心原子の価電子の電子配置	電子対の数	結合原子の数	二重結合の数	孤立電子対の数	構造
XeF <sub>4</sub>	Xe: (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>6</sup>	(8 + 1×4) / 2 = 6	4	0	2	正方形



(中心のXeはsp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>またはsp<sub>z</sub>混成)  
(d) XeF<sub>4</sub>

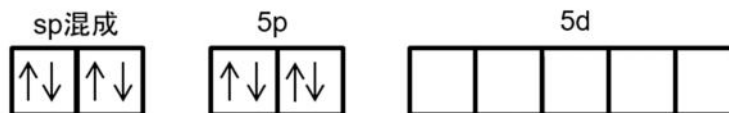


昇位・混成軌道の形成からの考え方



孤立電子対同士が最も離れた配置を取る

分子軌道理論を入れた考え方



孤立電子対同士が最も離れる状態は同じ

90°  
各軌道で3c - 4e

3c-4e結合

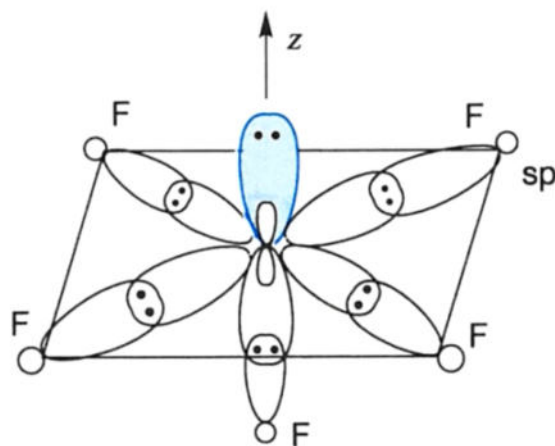
5p面内ではXeから2電子  
Fから各1電子





# BrF<sub>5</sub>

化学式	中心原子の価電子の電子配置	電子対の数	結合原子の数	二重結合の数	孤立電子対の数	構造
BrF <sub>5</sub>	Br: (4s) <sup>2</sup> (4p) <sup>5</sup>	(7 + 1×5) / 2 = 6	5	0	1	四角錐



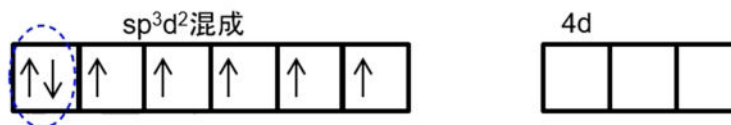
(中心のBrはsp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>またはsp<sub>z</sub>混成)

(b) BrF<sub>5</sub>

軸方向 1.69 Å  
面内 1.77 Å



昇位・混成軌道の形成からの考え方



分子軌道理論を入れた考え方



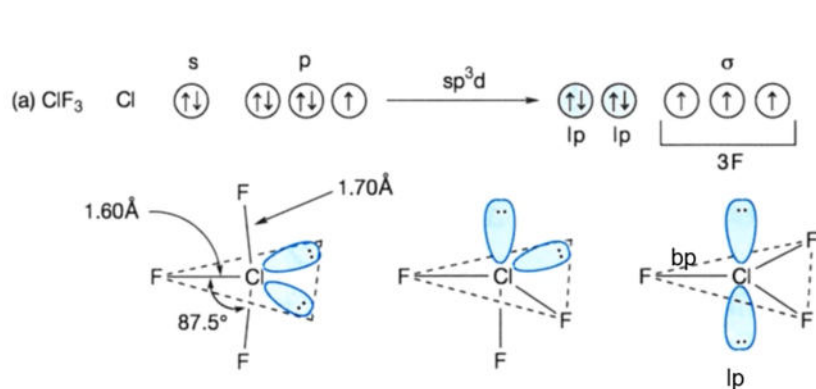
片方は  
σ結合

90°  
各軌道で  
3c - 4e



# ClF<sub>3</sub>

化学式	中心原子の価電子の 電子配置	電子対の数	結合原子 の数	二重結合の数	孤立電子対の 数	構造
ClF <sub>3</sub>	Cl: (3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>5</sup>	(7 + 1×3) / 2 = 5	3	0	2	四角錐



昇位・混成軌道の形成からの考え方



lp-lpだけの反発を考えると一番右の構造になりそうだが、lp-bpが90° となる。これに対して、一番左の構造であればlp-bpの角度も90° より大きくなる。ただし、bp-bp間の角度は90° 未満となる。

原子対間の反発はその角度が90° より十分大きいときに無視できる

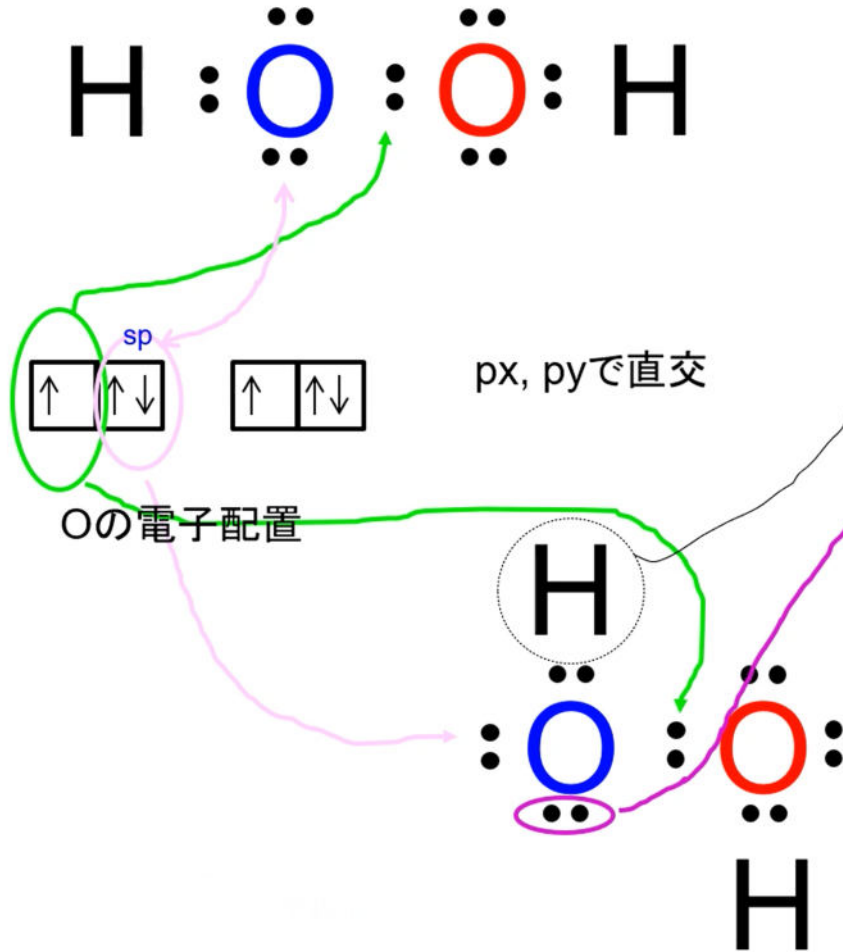


### 3章 原子価結合法と化合物の構造

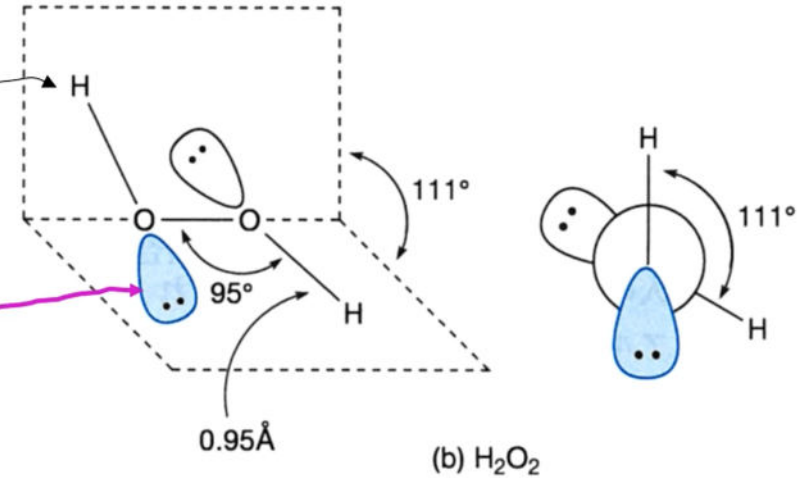
3.4 VSEPR則

3.5 VSEPR則では説明できない構造  
(こちらは読んでおいて下さい)





H-O-lp の原理的な角度は $90^\circ$   
 しかし、実際には未混成のlp間の反発が少ない右上のような配置となる



## 確認テスト

1.  $\text{PF}_5$ 分子の化学結合と構造について、  
昇位・混成による考え方  
分子軌道理論を取り入れた考え方（3c-4e結合）  
を用いて説明せよ。  
教科書p77の記述、及び講義で説明した $\text{BrF}_5$ の化学結合と構造を参考にすること。
2. 下記の分子について表を完成し、その形状を答えよ

化学式	中心原子の価電子の電子配置	電子対の数	結合原子の数	二重結合の数	孤立電子対の数	形状
$\text{BCl}_3$						
$\text{SF}_6$						
$\text{SOCl}_2$	s					
$\text{SO}_2$						

