

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

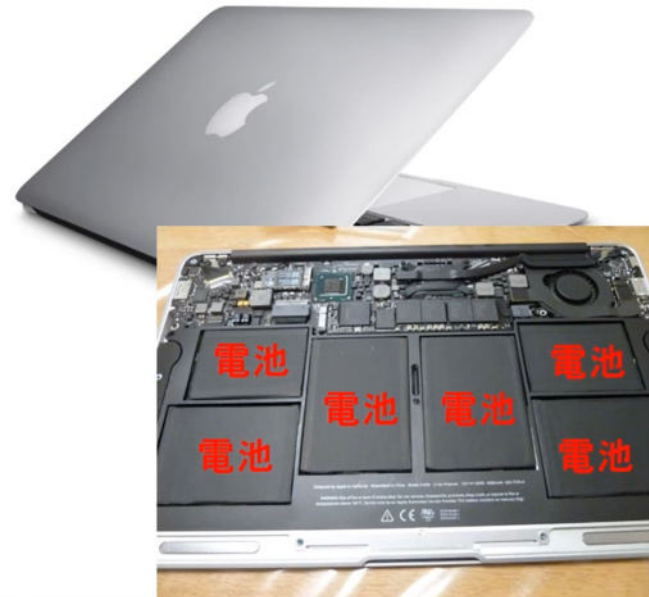
今日は 電気自動車 パート2 とからめて、電池の体積エネルギー密度についてお話しします。体積エネルギー密度とは、例えば電池一個あたりが単位体積あたりにもつエネルギーです。

電池自動車は、世界中で開発競争のしのぎが削られています。一回充電あたりで電気自動車が移動できる距離を長くするためには、それだけのエネルギーを自動車に貯蔵する必要があります。車は車体重量が重いので、限られた車内のスペースに電池が占める体積を減らす必要があります。それが電池の体積エネルギー密度の向上が必要です。

イーロン・マスク率いる米国テスラ社の電気自動車は一回あたりの充電で700 km程度も走ることが可能です。この車、実は車体の下部に電池が無数に敷き詰められています。電池の上に皆さんが座って移動している感じですね。

ノートパソコンにおいても、実は電池が占める体積は非常に大きいです。macのノートパソコン、中をあけてみると電池だらけです。電池の体積エネルギー密度が倍になるだけで、電池の占める体積が半減します。

体積エネルギーが倍になると、これらのスペースは半分になります。軽くなる、スペースが広くなるといったメリットが生じます。体積エネルギー密度は、デバイスの小型化・省スペース化に非常に有用であることがわかりますよね。



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

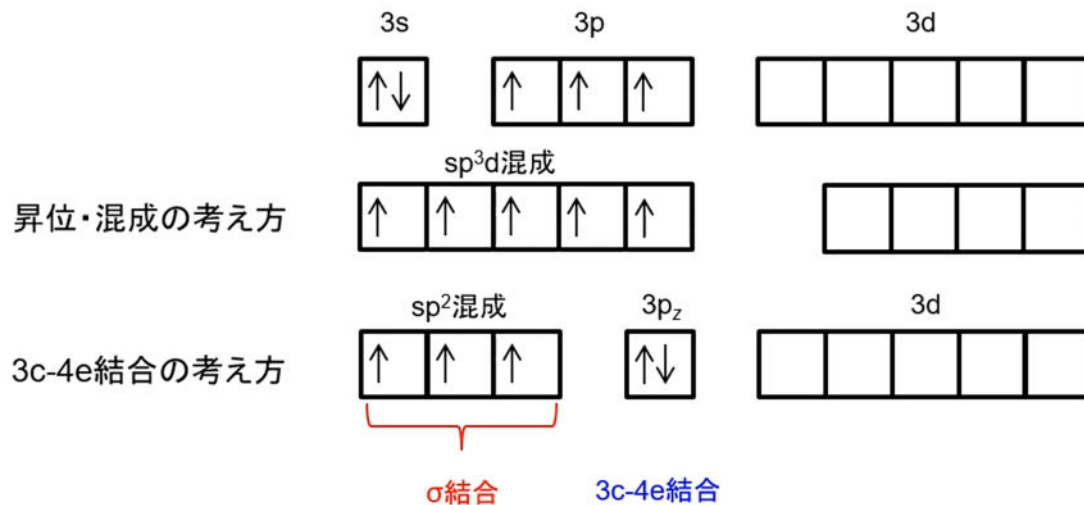
1. PF₅分子の化学結合と構造について、

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BrF₅の化学結合と構造を参考にする事。



等価な
P-F軌道が5つ

等価なP-F軌道が3つ(単結合)
等価なP-F軌道が2つ(0.5結合)

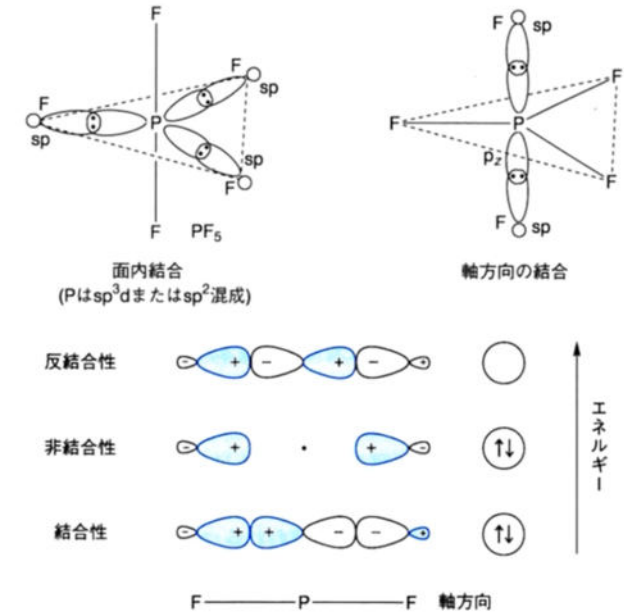


図3.11 PF₅の構造と結合

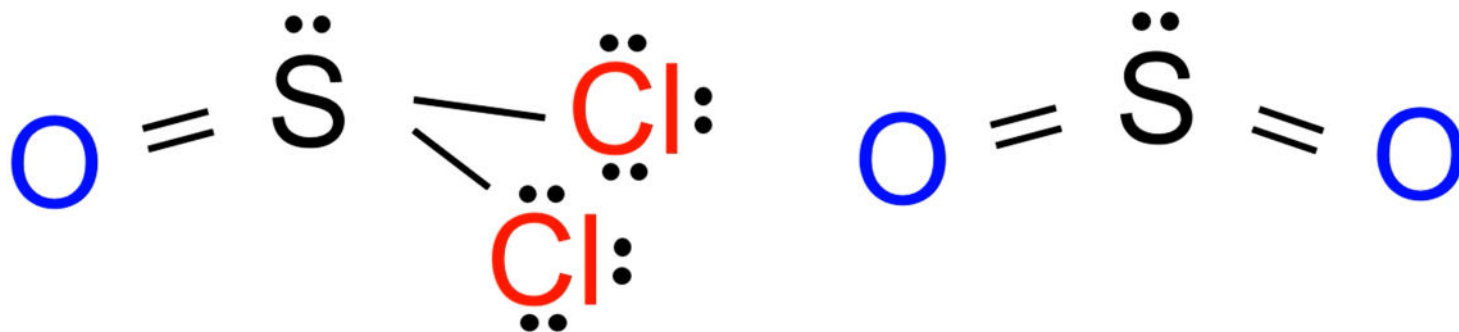
昇位・混成の考え方でも分子の形状については説明できるが、
面内と垂直方向でのP-F結合の長さの違いは説明出来ない



確認テスト

2. 下記の分子について表を完成し、その形状を答えよ

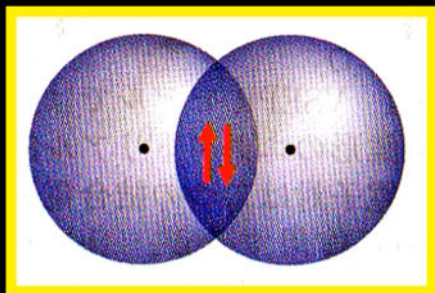
化学式	中心原子の価電子の電子配置	電子対の数	結合原子の数	二重結合の数	孤立電子対の数	形状
BCl_3	$\text{B}(2s)^2(2p)^1$	$(3 + 1 \times 3) / 2 = 3$	3	0		三角形
SF_6	$\text{S}(3s)^2(3p)^4$	$(6 + 1 \times 6) / 2 = 6$	6	0	0	正八面体
SOCl_2	$\text{S}(3s)^2(3p)^4$	$(6 + 1 \times 2 + 2 \times 1) / 2 = 5$	3	1	1	三角錐
SO_2	$\text{S}(3s)^2(3p)^4$	$(6 + 2 \times 2) / 2 = 5$	2	2	1	折れ線



ルイス構造(電子式)



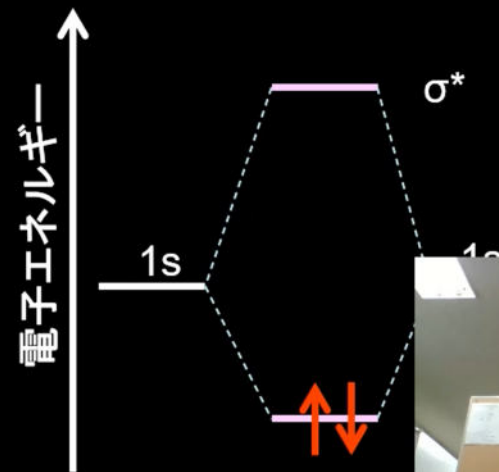
原子価結合理論 (3章)



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)



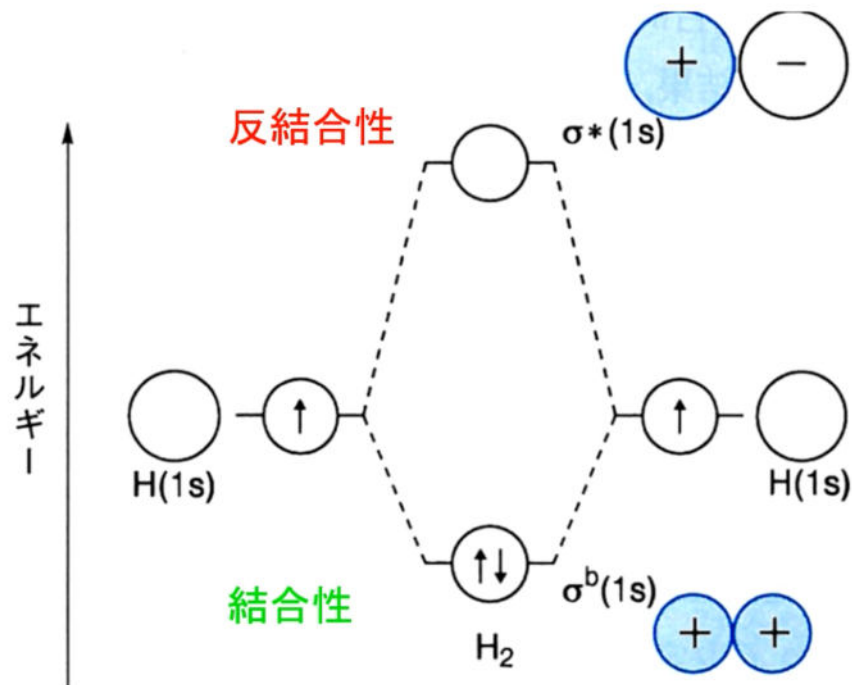


図 4.2 H₂ の結合性 MO と反結合性 MO

原子軌道の数 = 分子軌道の数

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。

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)

水素分子の分子軌道は2つであり、
結合性軌道
反結合性軌道
である。



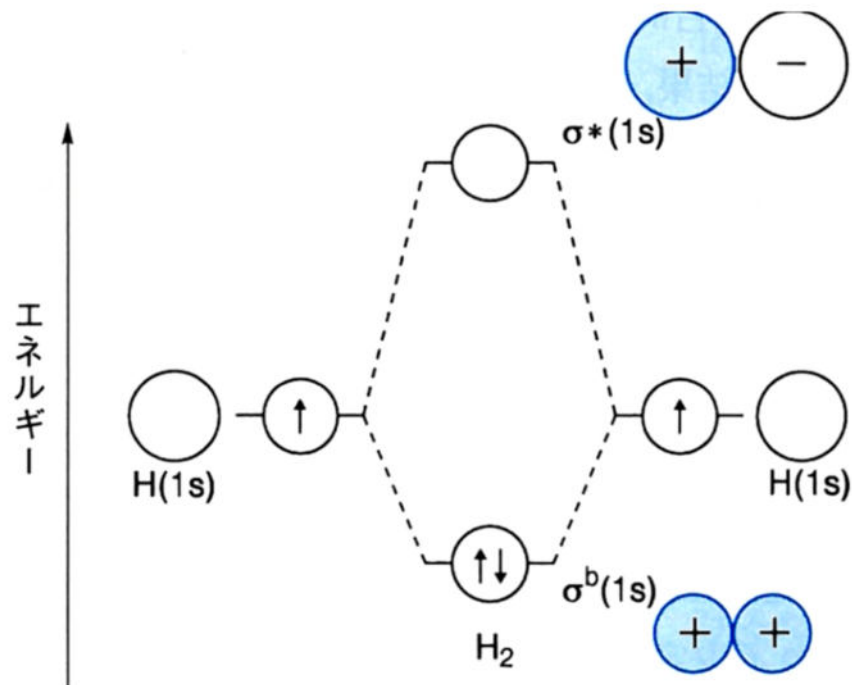


図 4.2 H_2 の結合性 MO と反結合性 MO

水素分子の 結合性軌道 反結合性軌道
とは 何か？

結合性

反結合性

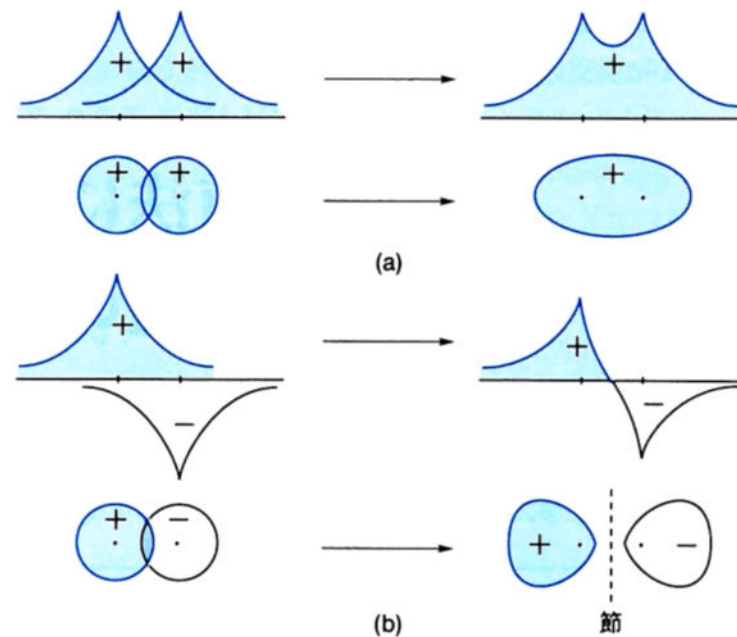


図 4.1 同位相の(結合的な)重なり(a)と逆位相の(反結合的な)重なり(b)



第一周期の等核二原子分子 (H_2 、 He_2)

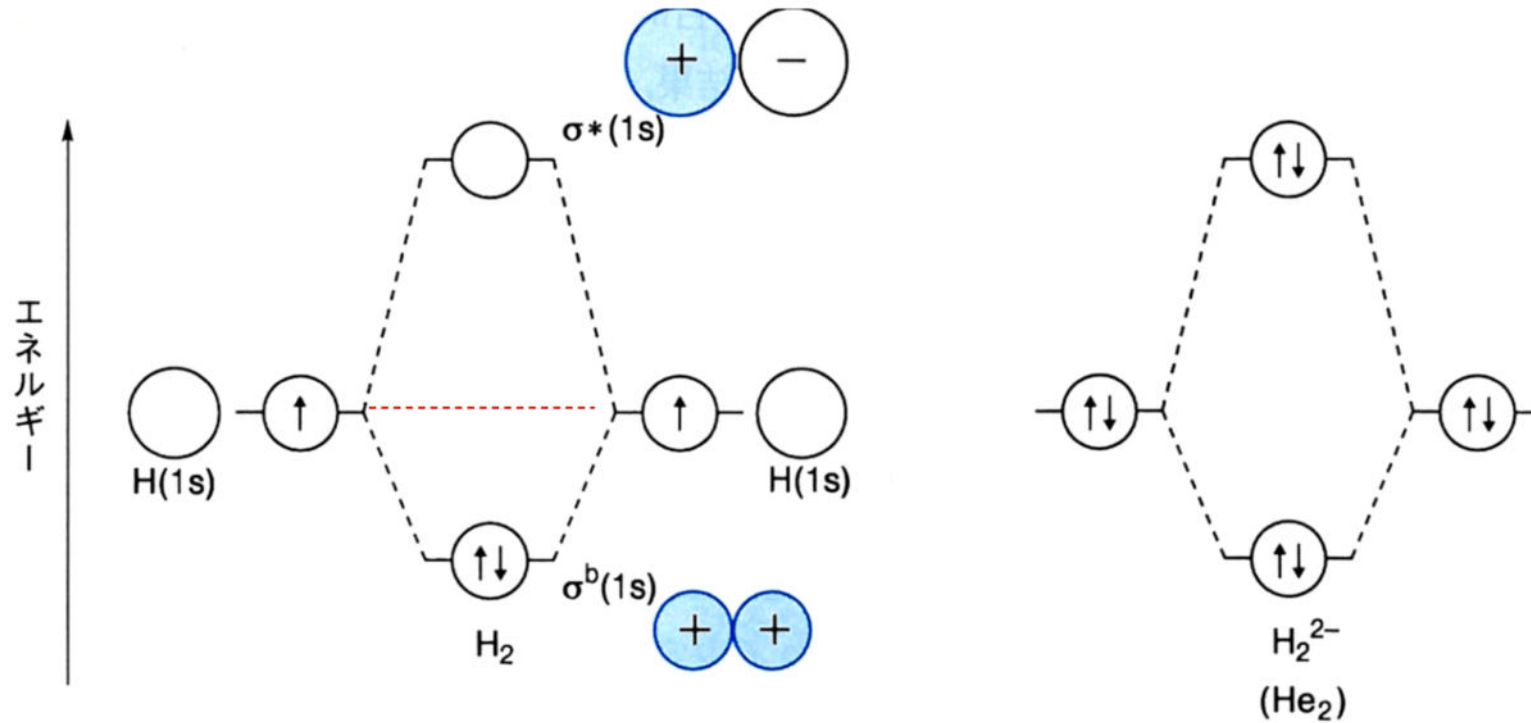


図 4.2 H_2 の結合性 MO と反結合性 MO

エネルギーの利得がある

↓
結合する

エネルギーの利得がない(不安定)

↓
結合が生じない



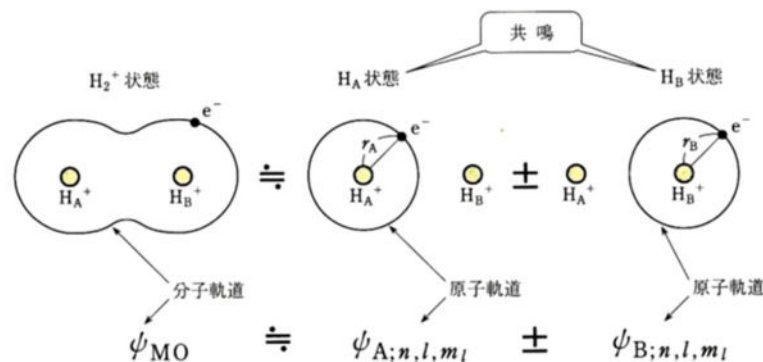
原子軌道の線形結合 (Linear Combination of Atomic Orbitals):

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。

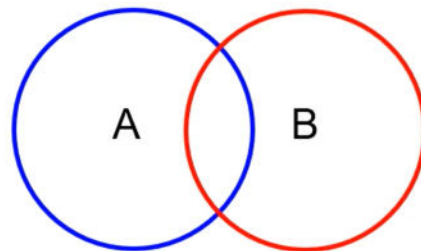
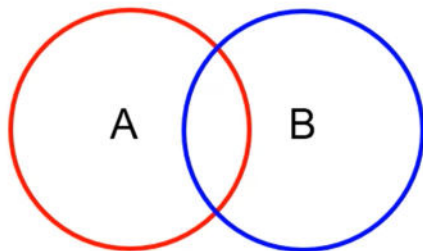
$$\Psi = \psi(1)\psi(2)\cdots\psi(N)$$

Ψ^2 : 分子中で対象としている電子の存在確立



原子価結合(VB)理論による 結合の解釈

電子は特定の原子に所属しており、二つの原子が一つず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Hに存在する電子の1電子波動関数

$$\psi_{VB} = \underbrace{A(1)B(2)}_{\text{共有結合}} + \underbrace{A(2)B(1)}_{\text{共有結合}}$$

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

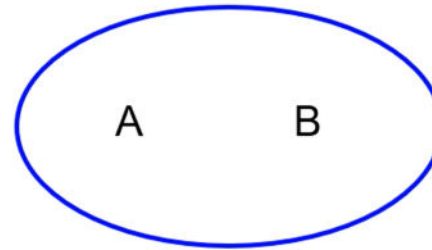
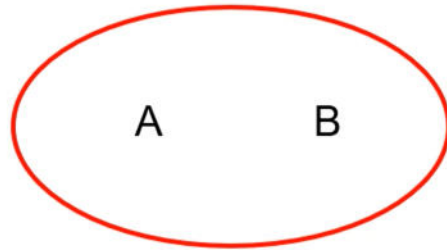
(Aに電子1が入った1電子波動関数)×(Bに電子2が入った1電子波動関数) +
(Aに電子2が入った1電子波動関数)×(Aに電子1が入った1電子波動関数)
=2電子波動関数

共有結合のみを考慮
イオン結合性は無視



分子軌道(MO)理論による 結合の解釈

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

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

$H_A^- H_B^+ \qquad H_A^+ H_B^-$

共有結合＋イオン結合を考慮
イオン結合性を考慮しすぎ

(分子軌道(A+B)に電子1が入った1電子波動関数) ×
(分子軌道(A+B)に電子2が入った1電子波動関数)
＝2電子波動関数



$$\Psi_+ = N(A + B)$$

$$\Psi_- = N(A - B)$$

電子の確率密度 \propto 波動関数の2乗

(2) : 非結合性軌道

$$A^2 + B^2$$

(3) : 結合性軌道

$$(A+B)^2 = A^2 + B^2 + 2AB$$

(4) : 反結合性軌道

$$(A-B)^2 = A^2 + B^2 - 2AB$$

(1) : 原子軌道

$$A^2, B^2$$

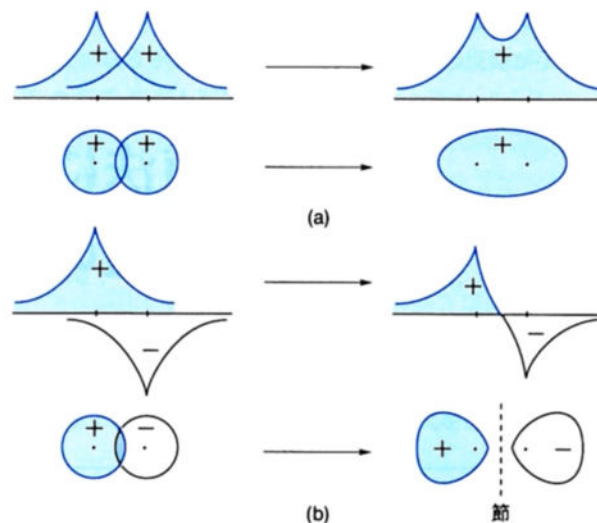
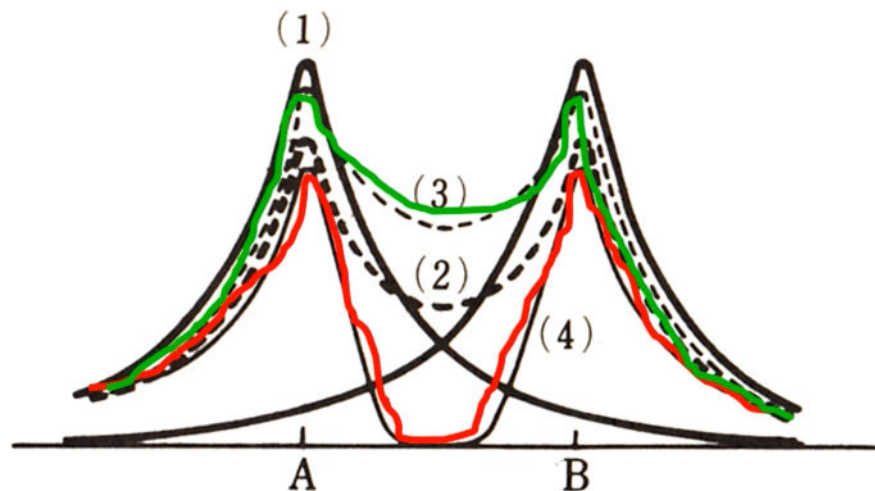


図 4.1 同位相の(結合的な)重なり(a)と逆位相の(反結合的な)重なり(b)



π 結合 における 結合性軌道、反結合性軌道

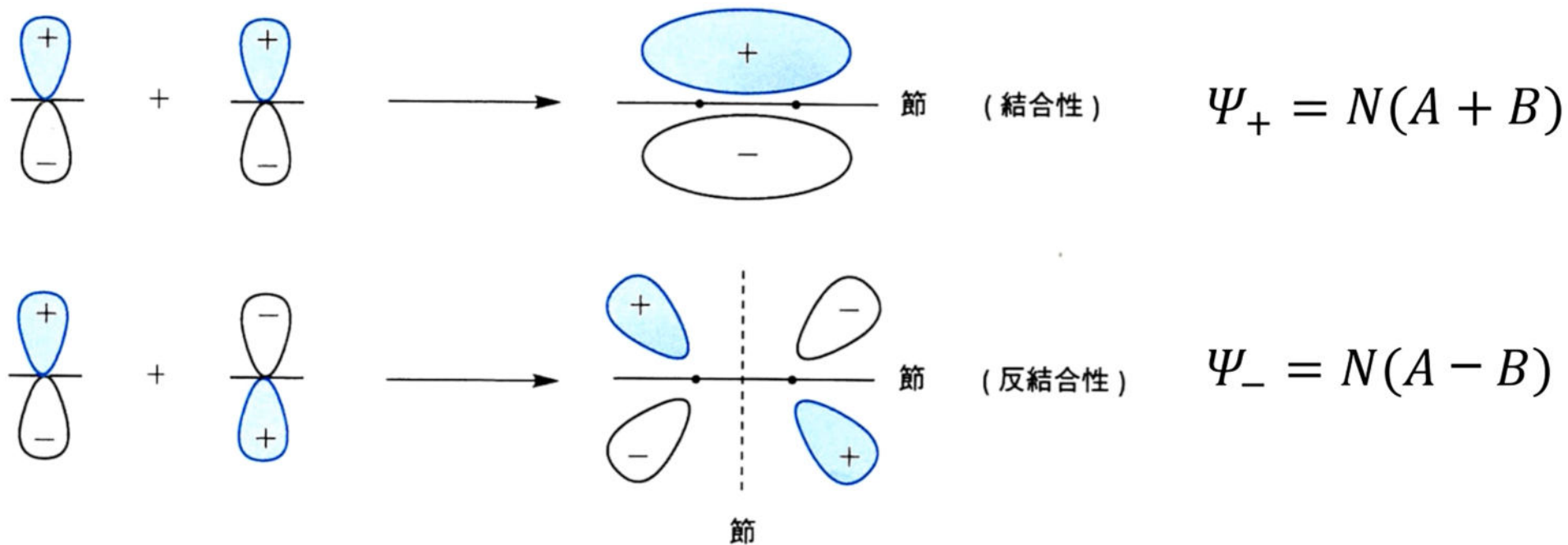


図 4.4 π 結合性 MO と π 反結合性 MO



様々な軌道の重なり σ 結合、 π 結合、 δ 結合

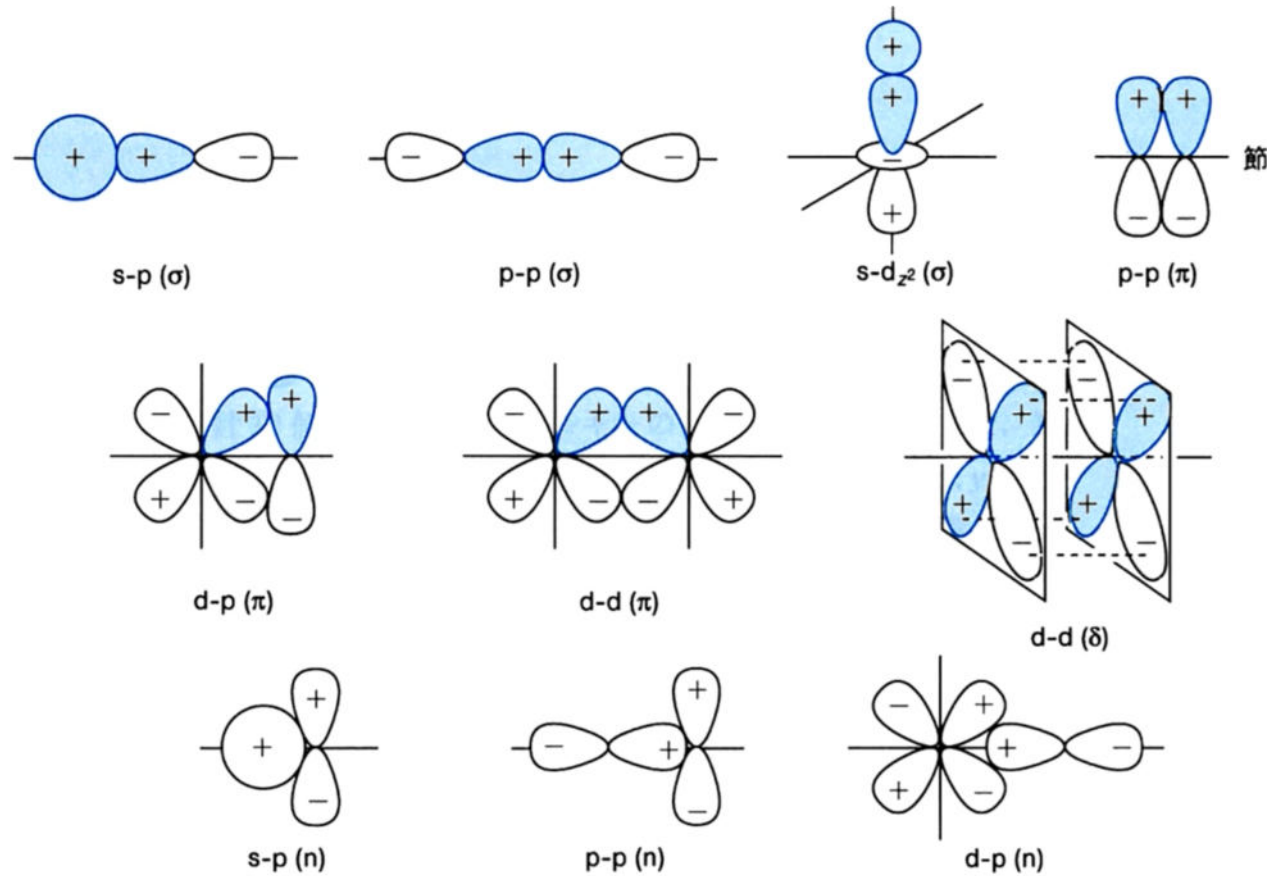


図 4.3 軌道の重なり
(n)では相互作用ができない。



第二周期の等核二原子分子 (O_2)

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

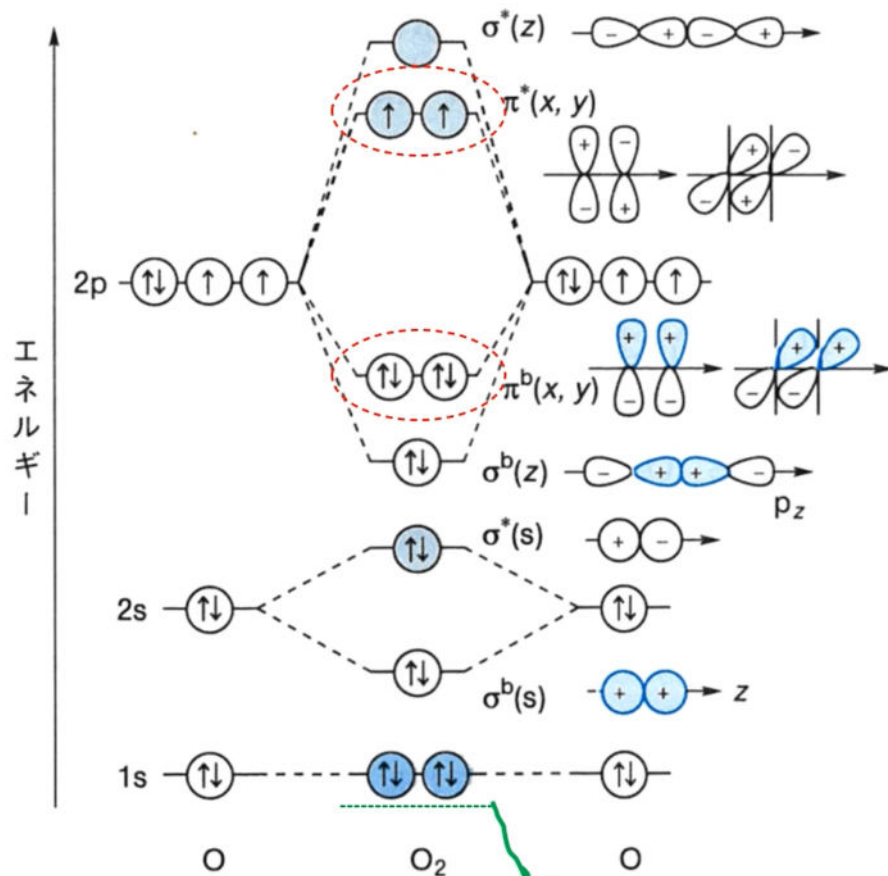


図 4.5 O_2 の MO エネルギー準位図

原子軌道の数 = 分子軌道の数

分子軌道を構成する原子軌道は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。

電子の数は各原子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)

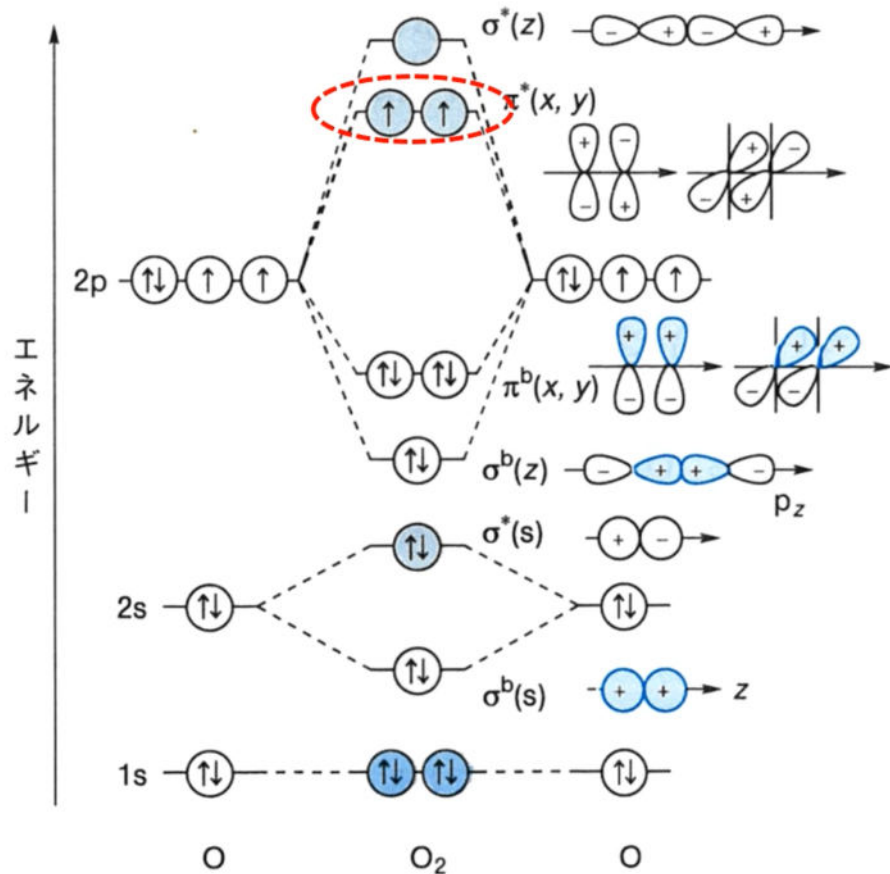
例: 左図の赤点線領域

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。



O₂分子の化学結合

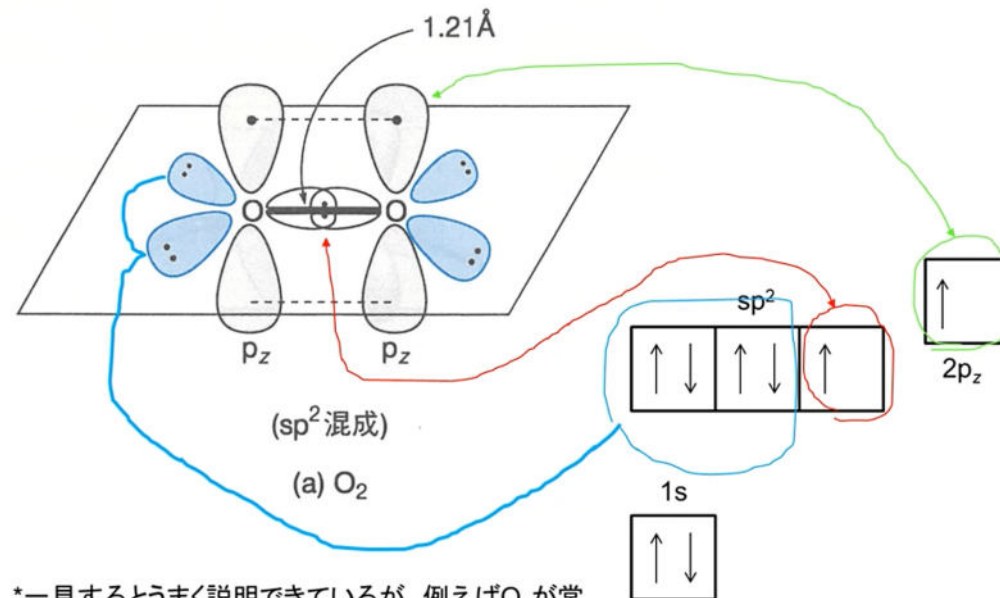
分子軌道による理解



不対電子が存在し、酸素分子が常磁性をもつ
ことが分子軌道による説明なら可能
(第3回p4 参考)

原子価結合理論による理解

O₂



*一見するとうまく説明できているが、例えばO₂が常磁性(不対電子をもつ)であることを説明できない。分子軌道による説明が必要



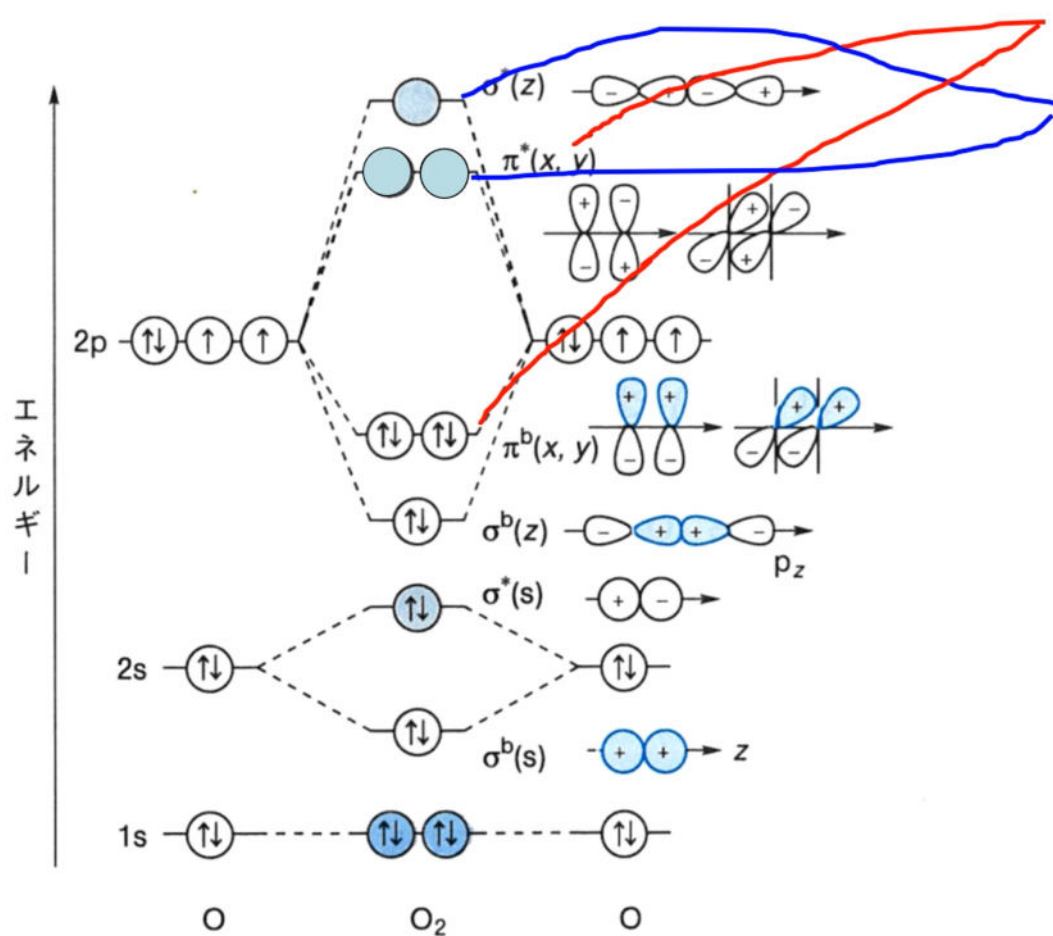


表 4.1 O₂ および関連物質の結合次数と結合距離

化学種	O ₂	O ₂ ⁺	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻	HO-OH
結合次数	2	2.5	1.5	1	1
結合距離(Å)	1.207	1.116	1.26	1.49	1.47
結合エネルギー(kJ/mol)	495	625	395	204	213

結合次数 (第9回 p17 参考)

(結合軌道電子の数 - 反結合軌道電子の数) / 2

相殺する部分(1s、2s部分)は考える必要がないので
ここでは2pによる分子軌道のみを考えればよい

$$\text{O}_2 : (6-2)/2 = 2$$

$$\text{O}_2^+ : (6-1)/2 = 2.5$$

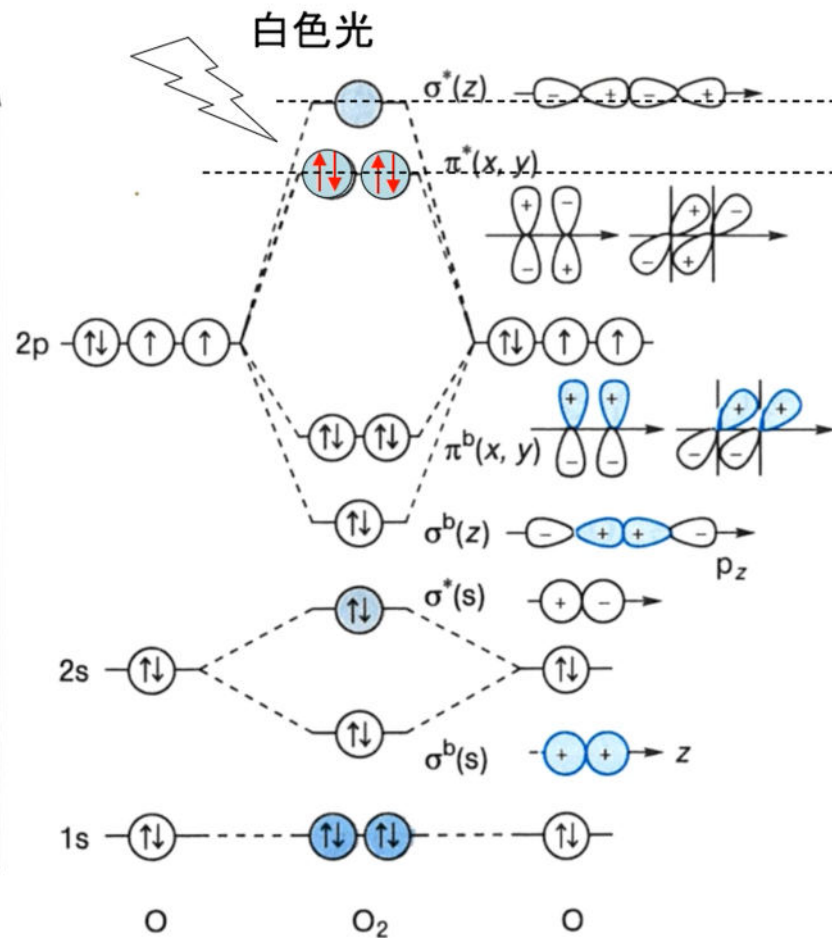
$$\text{O}_2^- : (6-3)/2 = 1.5$$

$$\text{O}_2^{2-} : (6-4)/2 = 1$$

$$\text{O}_2^{2+} : (6-0)/2 = 3$$

結合エネルギーと分子の安定性は異なる



F₂のMOエネルギー準位図

光の吸収=電子の励起

吸収された光の補色が見える
(例:黄色が見える = 紫が吸収)



表6 ハロゲンの単体

元素	原子の電子配置					単体の性質			
	K	L	M	N	O	単体	常温での状態	融点[℃]	沸点[℃]
フッ素 ⁹ F	2	7				F ₂	淡黄色の気体	-220	-188
塩素 ¹⁷ Cl	2	8	7			Cl ₂	黄緑色の気体	-101	-34
臭素 ³⁵ Br	2	8	18	7		Br ₂	赤褐色の液体	-7	59
ヨウ素 ⁵³ I	2	8	18	18	7	I ₂	黒紫色の固体	114	184

フッ素はきわめて
反応しやすく、保
存しにくい。

フッ素



塩素



臭素



ヨウ素

ヨウ素は昇華しやすい。



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。

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。

