

化学基礎論 D

第1回

教科書 アトキンス「一般化学」(上)
東京化学同人

0 章 化学の基本

1 章 量子の世界

2 章 量子力学：原子の素顔

3 章 化学結合

4 章 分子の形と電子構造

C

原子



D

分子

なぜ原子 → 分子?

化学結合とは何か?

量子論に基づく取り扱い

特定の組成 → なぜある決まった形状になる

"H₂O"



3-1 イオン結合

(1) イオンの形成

<カチオン>

○ s ブロック } の金属元素
p ブロック }

最外殻の ns, np 電子を放出し

貴ガス電子配置のカチオンになる。

||

「オクテット」 $(ns)^2(np)^6$ を形成する。
octet 8電子

第2周期 Ne : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$ オクテット

Na : $[Ne] (3s)^1 \rightarrow Na^+ : [Ne]$

Mg : $[Ne] (3s)^2 \rightarrow Mg^{2+} : [Ne]$

Al : $[Ne] (3s)^2 (3p)^1 \rightarrow Al^{3+} : [Ne]$

H : $(1s)^1 \rightarrow H^+ : \text{プロトン}$

Li : $(1s)^2 (2s)^1 \rightarrow Li^+ : (1s)^2$

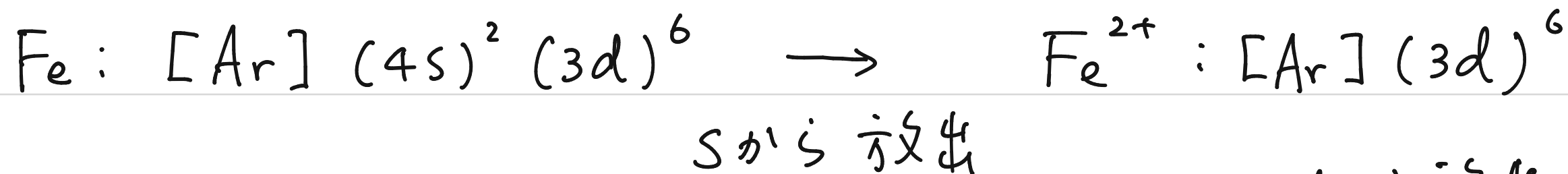
「 $2s^2$ プロット」 duplet

第4周期 Ga : $[Ar] (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^1 \rightarrow Ga^{3+} : [Ar] (3d)^{10}$

第5周期 In : $[Kr] (5s)^2 (4d)^{10} (5p)^1 \rightarrow In^{3+} : [Kr] (4d)^{10}$

9 dブロック, 7 元素

最外殻の ns, np 電子を放出した後 d 電子を放出する



↓ d から放出



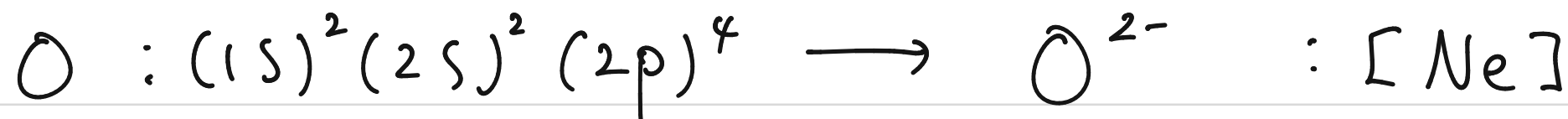
<アニオン>

非金属元素 = イオン化エネルギーが大きい

→ カチオンになりにくい



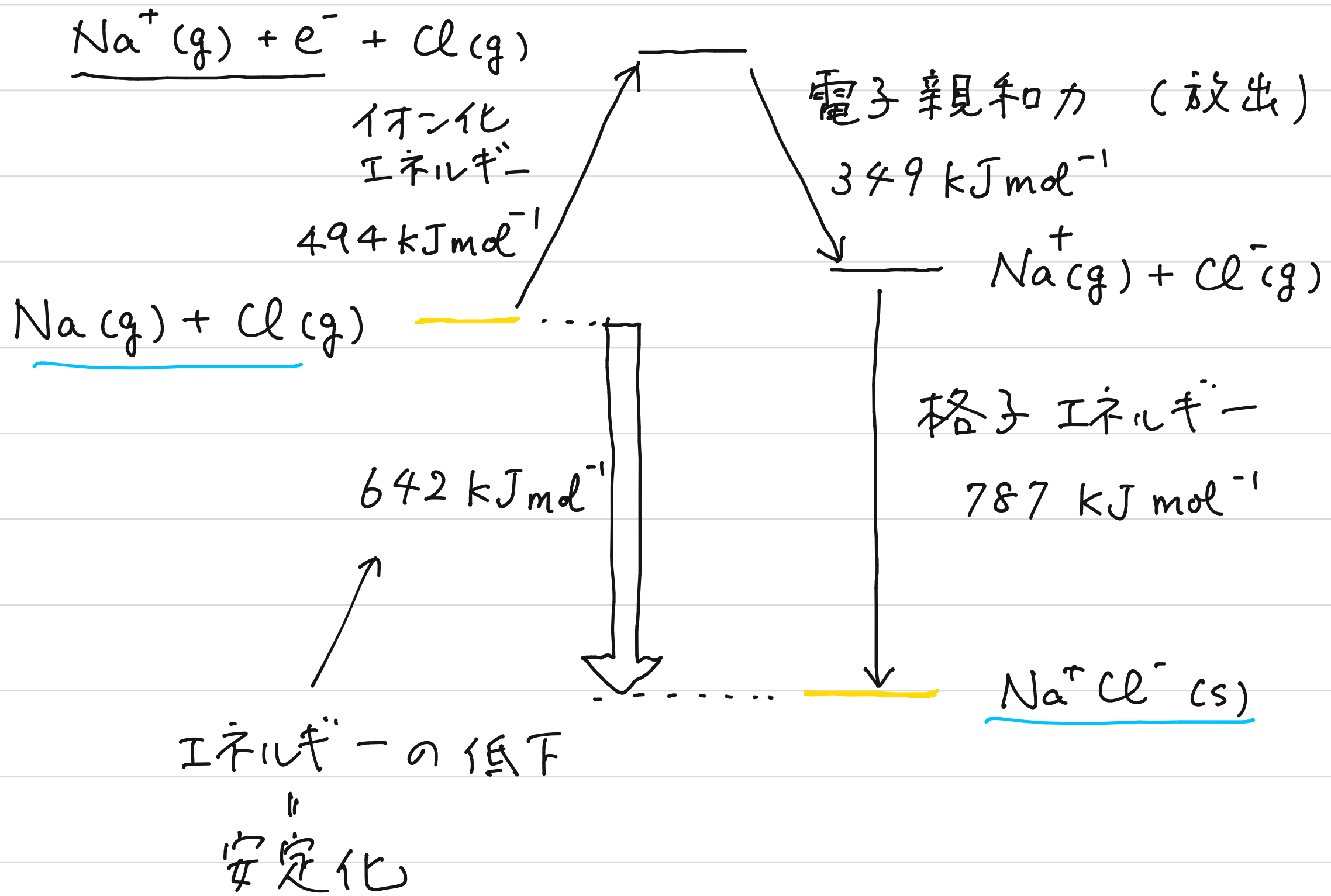
相対的にアニオンになりやすい



(2) イオン結合とエネルギー変化

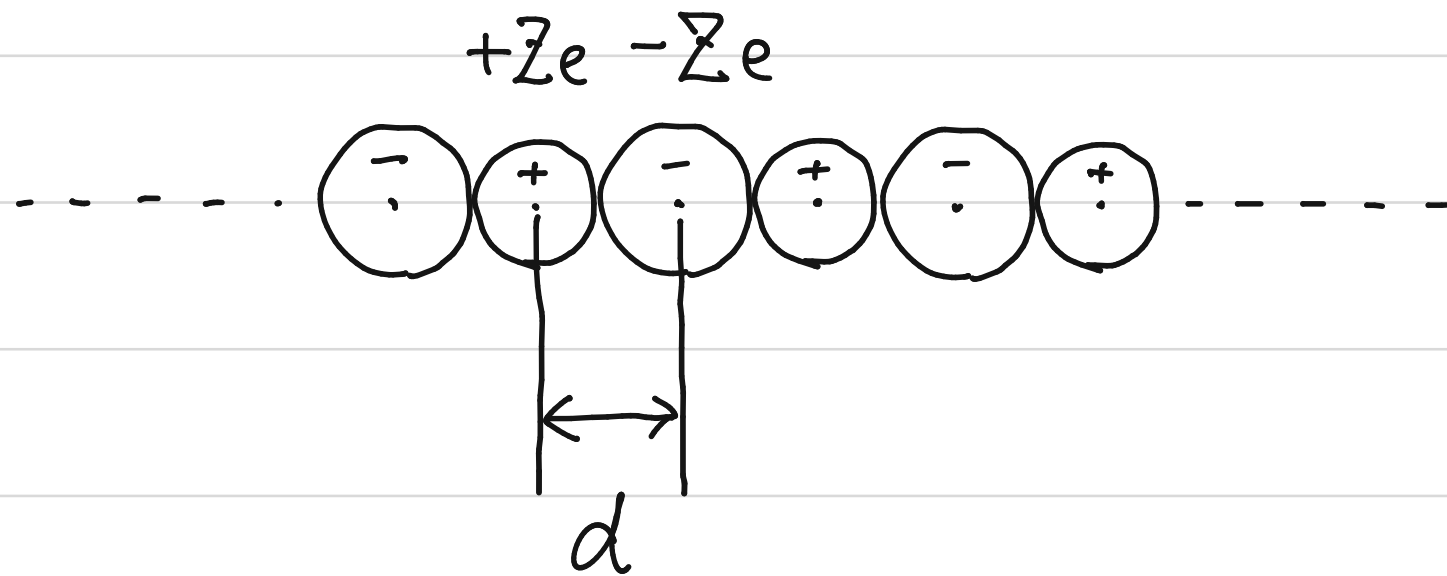


この反応ではエネルギーが放出される
= 右辺の方が安定 为什么呢?



(3) 格子エネルギーの計算

・ 一次元モデル



ある1個のカチオンが感じる静電ポテンシャルは 左と右の
分

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{Z^2e^2}{d} + \frac{Z^2e^2}{2d} - \frac{Z^2e^2}{3d} + \dots \right\} \times 2$$

$$= -\frac{Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left\{ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots \right\} \times 2$$

$$= 2 \ln 2 \frac{Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

$$\ln = \log_e$$

1 mol のカチオン z^+ $N_A \times E$ $N_A = \text{Avogadro 定数}$

アニオンも同様に $N_A \times E$

全ポテンシャルエネルギーは、(二重に数えているから)

和を半分は 1/2.

$$E_p = \frac{1}{2} (N_A E + N_A E)$$

$$= - \underbrace{2 \ln 2}_{=1.386} \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \quad (\text{負値})$$

格子エネルギー = $-E_p$ (正の値)

- 3次元の場合も同様の式に書ける

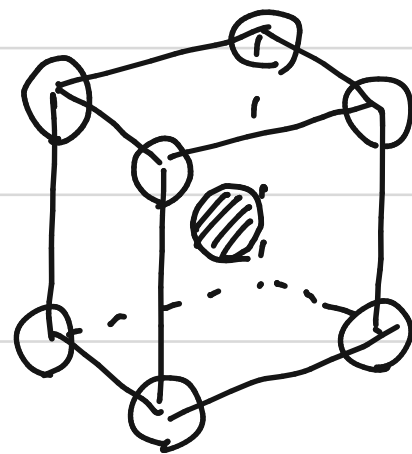
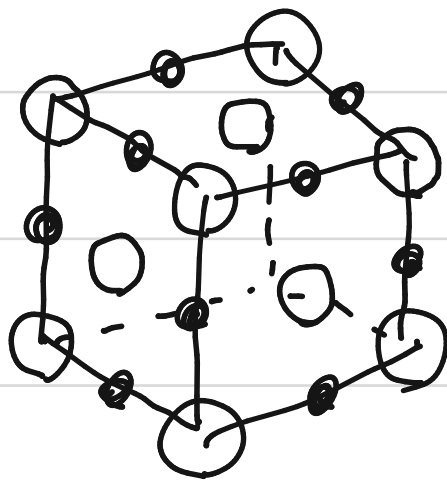
$$E_p = -A \frac{N_A |Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

A : マーテルング定数 Madelung constant

NaCl_I型 : A = 1.748

CsCl_I型 : A = 1.763

NaCl_I型



CsCl_I型

- 重要な傾向

Z_1, Z_2 が大きい
 d が小さい

} → 格子エネルギー
は大きい

クイズ

NaCl と KCl 2つはどちらが格子エネルギーが大きいか？

どちらも NaCl 型 結晶構造をとる。

クイズ

NaCl と KCl 2つはどちらが格子エネルギーが大きいか？

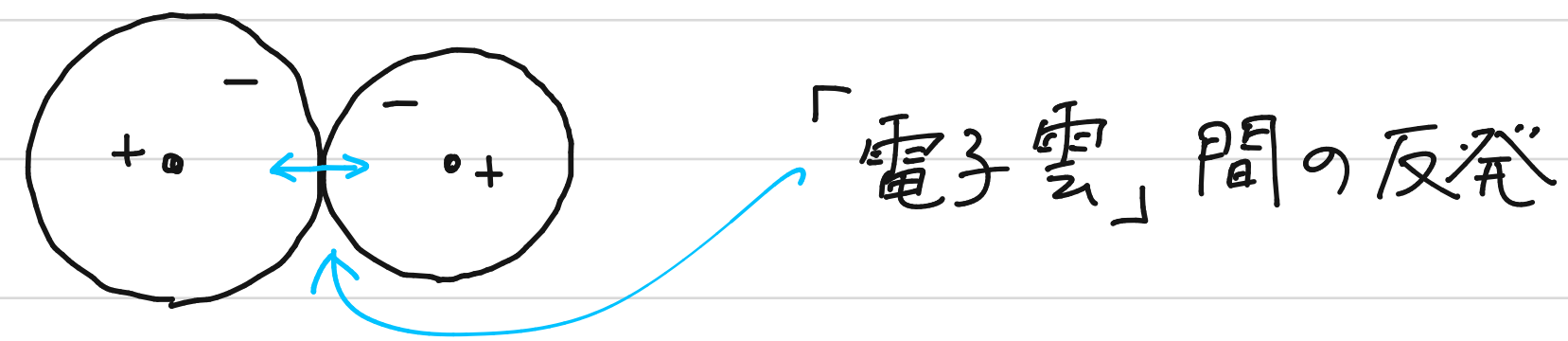
どちらか NaCl 型 結晶構造をとる。

	Na^+	K^+	Cl^-
イオン半径は	102 pm	138 pm	181 pm

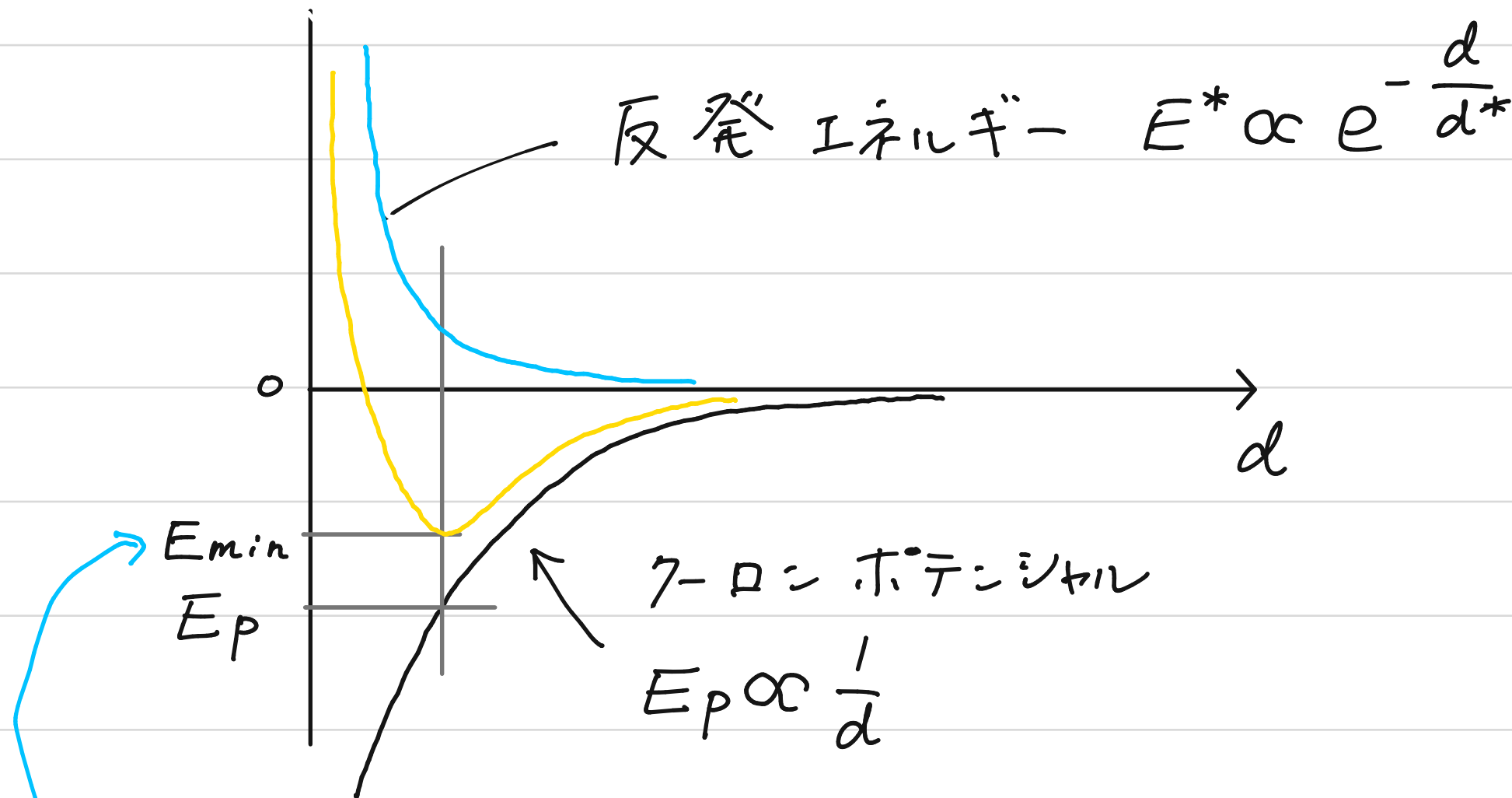
$$\text{つまり } d_{\text{NaCl}} < d_{\text{KCl}}$$

$$\text{よって } E_p(\text{NaCl}) > E_p(\text{KCl})$$

- ・ イオン間の距離が短くなると、反発力が生じる



これを考慮すると.



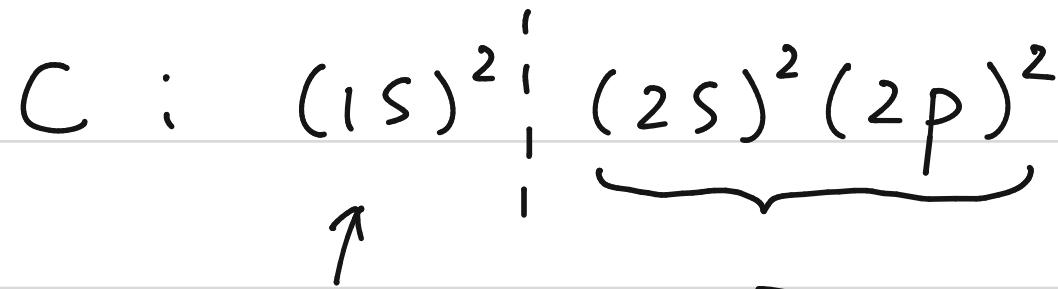
Born-Mayer の式

$$min = -A \frac{N_A |Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right)$$

$$d^* = 34.5 \text{ pm} \quad (\text{典型的な値})$$

3-2 共有結合

「価電子を共有して各原子が ^{octet}オクテットを完成させる
ことにより分子として安定化する」



↑
貴ガス電子

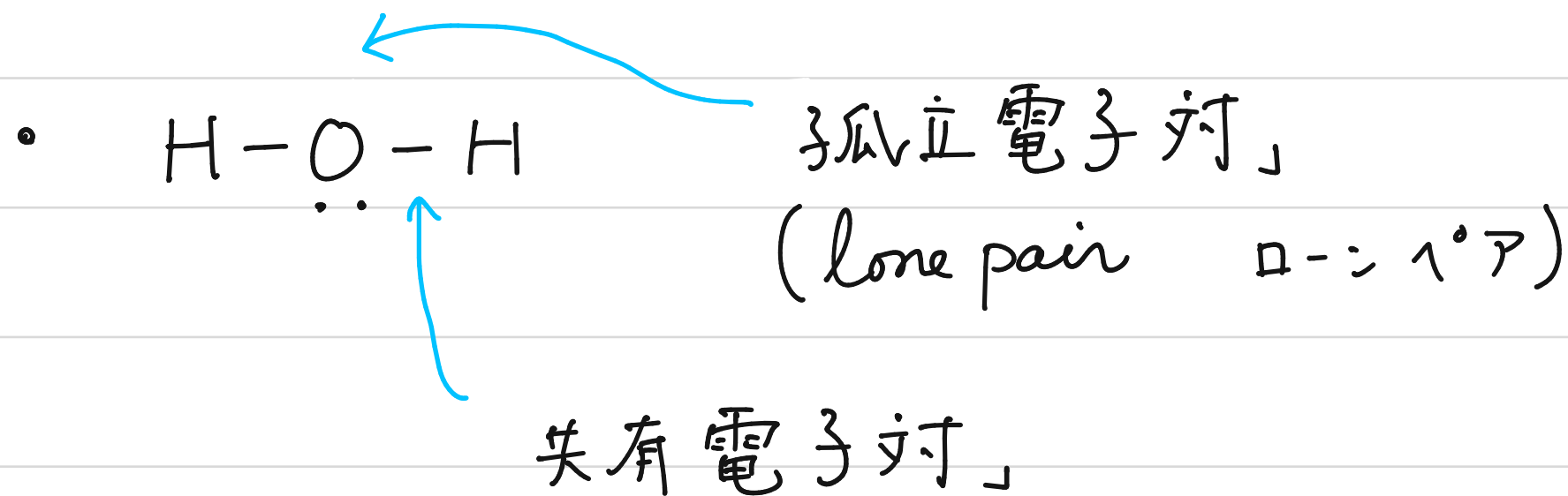
既配置のコア

core

「価電子」

コアの外側の電子

(1) ルイス構造 高校で「電子式」と呼ばれたもの



ルイス構造の作り方

① 各原子の価電子を数える
その $\frac{1}{2}$ が 電子対の数

例 HCHO ホルムアルデヒド
formaldehyde

① $\left. \begin{array}{l} \text{H } 1 \times 2 \\ \text{C } 4 \\ \text{O } 6 \end{array} \right\} 12 \text{ 電子, } 6 \text{ 対}$

② 原子を配置する

② $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C O} \\ \text{H} \end{array}$

③ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{:} \\ \text{C} \text{:} \text{O} \\ \text{:} \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{l} 3 \text{ 対} \\ \text{つかう} \end{array}$

③ 結合一本に電子対1コ

④ のニりの対を使, 2 オレットを作る
(Hはデュプレット)

④ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{:} \\ \text{C} \text{:} \text{O} \\ \text{:} \\ \text{H} \end{array}$

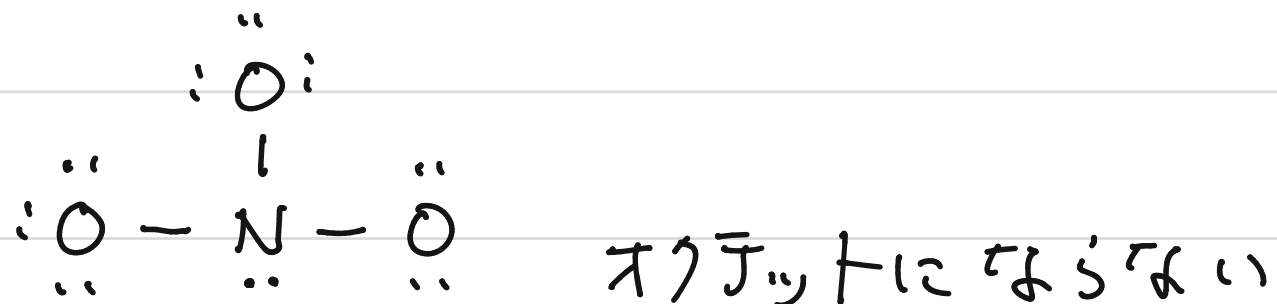
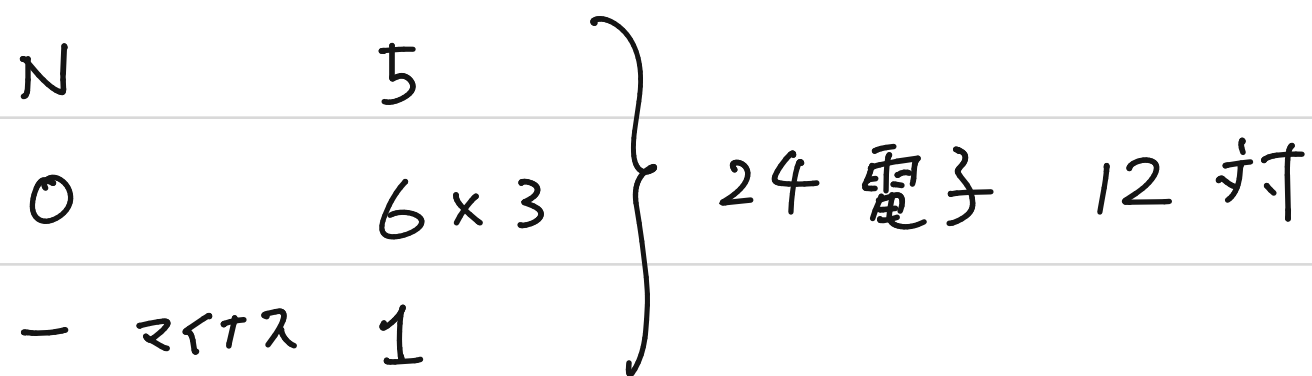
⑤ $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

⑤ 結合を線2で書く

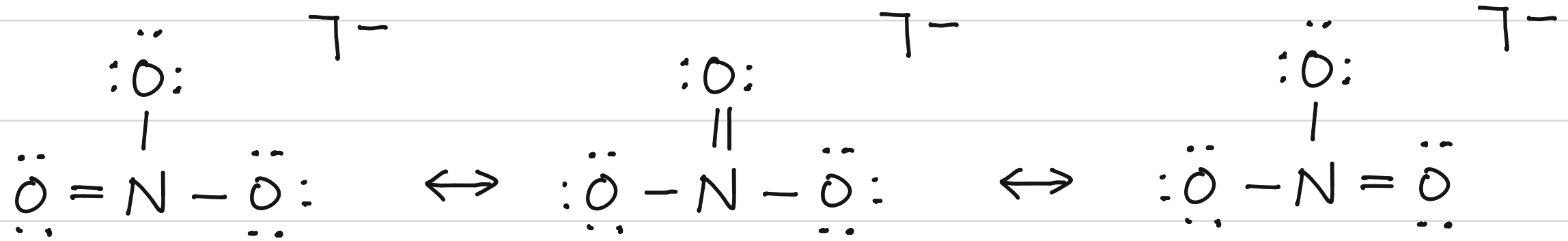
(2) 共鳴構造

複数のルイス式が書ける場合

NO_3^- 硝酸イオン nitrate ion



X



注：平衡ではない

「共鳴」を表す矢印

三つの構造の 重ね合わせ の状態をとっている

→ 量子力学的な状態の重ね合わせ に対応する

$$\Psi = (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) / \sqrt{3}$$

宿題

1 教科書 104 ~ 111 ページ を読む

2 復習問題 3.1B, 3.2B, 3.3B, 3.4B, 3.5B
を解き, CLE から提出せよ.