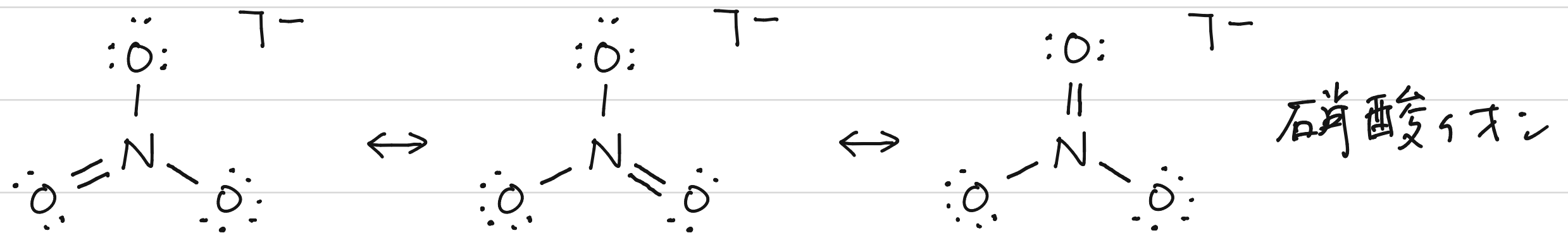


化学基礎論 D

第2回

3-2 共有結合 つづき

(2) 共鳴構造 (前回の最後)



3つのルイス構造 (それぞれを「極限構造」と呼ぶ)

は等価でエネルギーも等しい

→ 共鳴がおこる

||

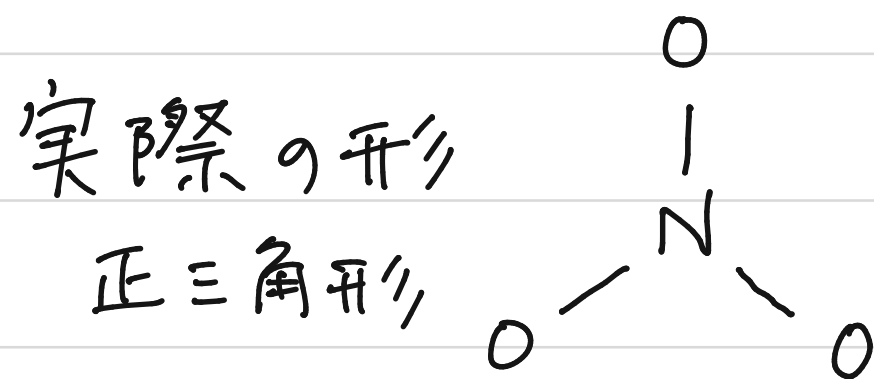
原子配置は同じで電子配置が異なる状態が混ざること

量子力学の言葉では

3つの極限状態の波数関数と ψ_1, ψ_2, ψ_3 とすると
これらの共鳴により生じた状態

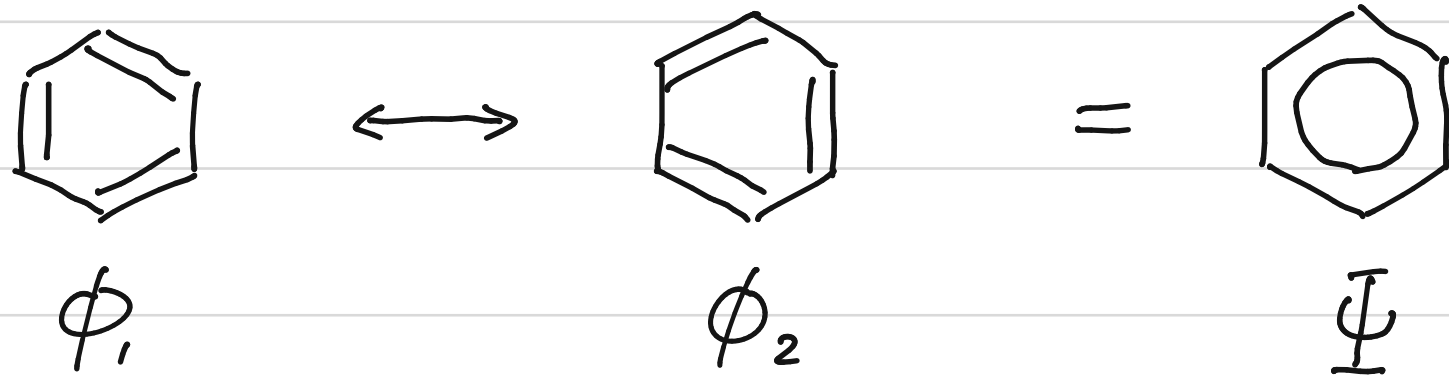
$$\Psi = (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) / \sqrt{3}$$

は元の3つの状態よりも エネルギーが低い
→ 分子はより安定に存在する。



電子は分子内で非局在化
している

ベンゼンの共鳴



3つの二重結合
3つの単結合

6つの二重結合と単結合の中間の結合

$\Psi = \{\phi_1 + \phi_2\} / \sqrt{2}$ は ϕ_1, ϕ_2 よりも低いエネルギーをもつ

||

3つの二重結合をもつ分子よりも反応性が低い。(安定)

(3) 形式電荷

ルイス構造内の各原子の電荷
を定める方法の一つ

形式電荷 =

$$- \left\{ (\text{分子中の原子が所有する価電子数}) - (\text{自由原子の価電子数}) \right\}$$

↓

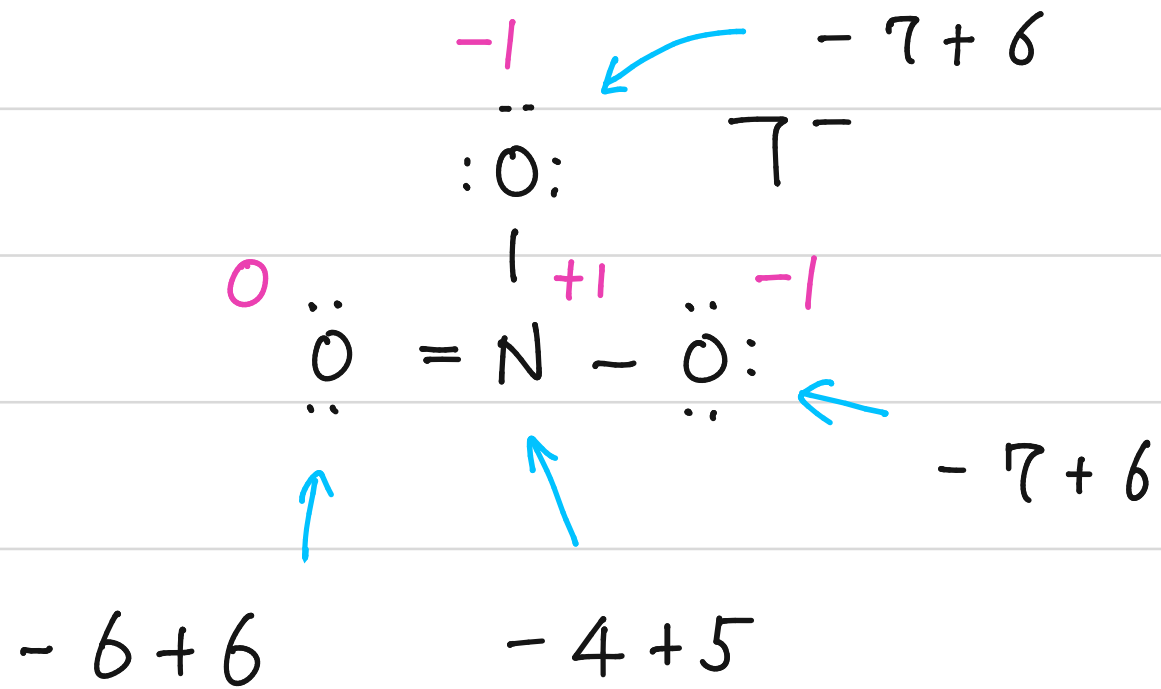
孤立電子対 $\times 2$ (結合につかわれていない電子数 = L)

結合数 $\times 1$ (結合につかわれる電子数 / 2 = $\frac{1}{2}B$)

$$= - (L + \frac{1}{2}B) + V$$

↑
共有電子を 2原子ご均等に 分ける

例



(4) 分子の形の判定 (安定構造を見つけるめやす)

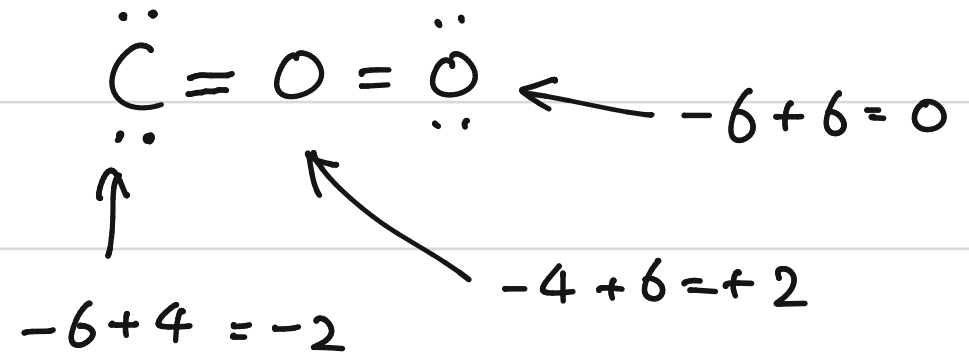
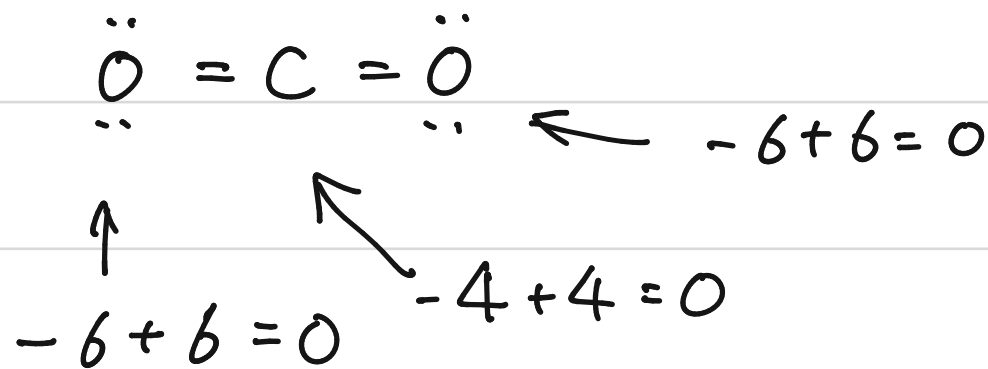
各原子の形式電荷がなるべく

ゼロに近くなる構造が安定

例 CO₂ 分子

COO ?

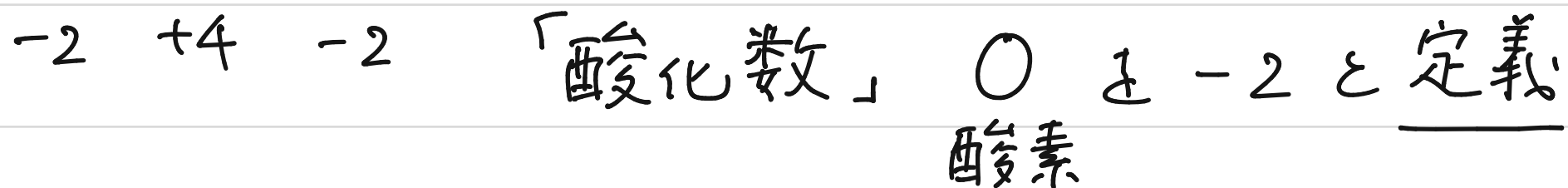
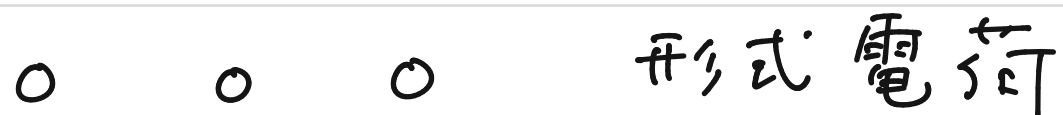
OCC ?



↑
安定構造

形式電荷

(5) 形式電荷と酸化数の違い



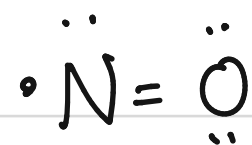
(結合電子が電気陰性度の大きい方に
全て移ると考えるイオンモデル)

3-3 オクテット則の例外

(1) ラジカル = 不対電子を持つ分子 一般に反応性が高い

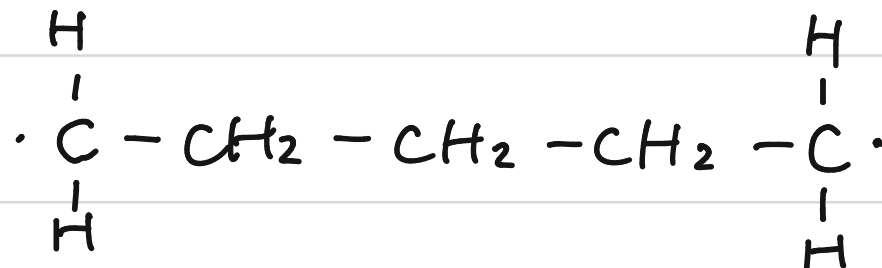
例 $\cdot\text{CH}_3$ メチルラジカル 炭化水素が燃えている
炎の中に存在する。

NO 一酸化窒素



$\left. \begin{array}{l} \text{N} : 5 \\ \text{O} : 6 \end{array} \right) \parallel$ 5対 + 1不対

ビラジカル



(2) 拡張原子価殻

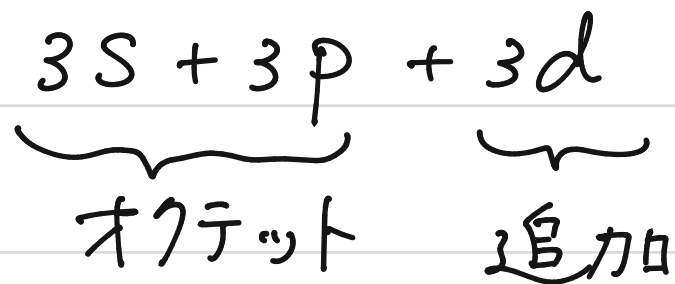
extended valence shell

3周期以下の元素

C, N, O は NG

Si, P, S は OK

空の d 軌道も結合に使う という考え方

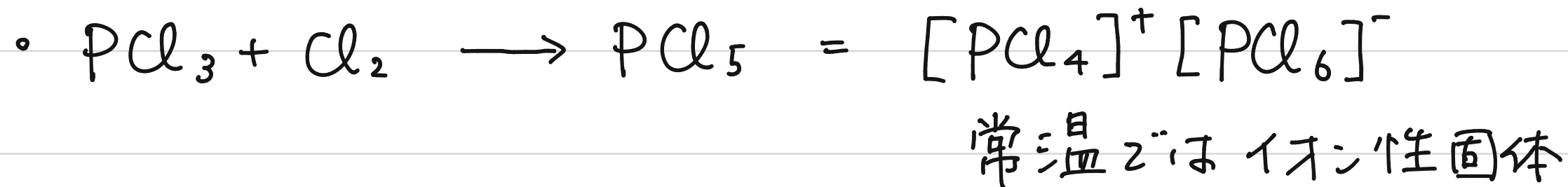


8 電子よりも多い価電子をもつ

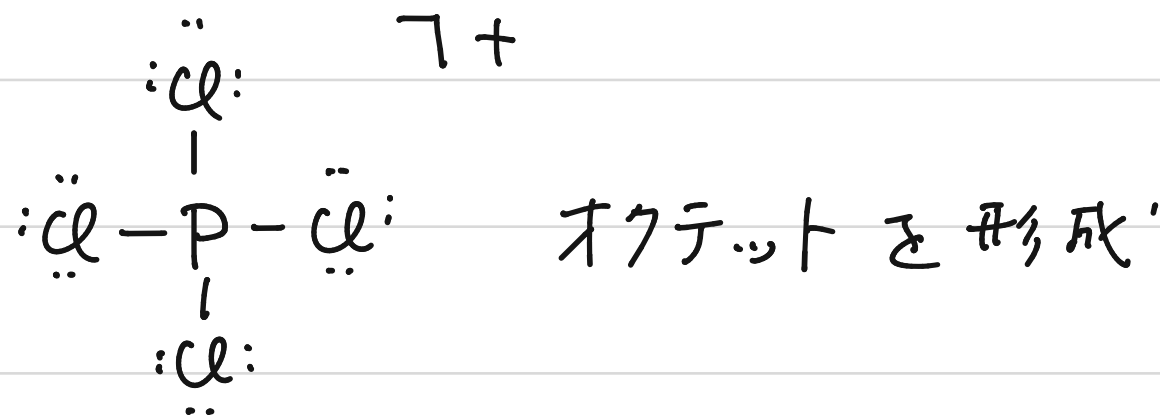
10 電子 5 対

12 電子 6 対

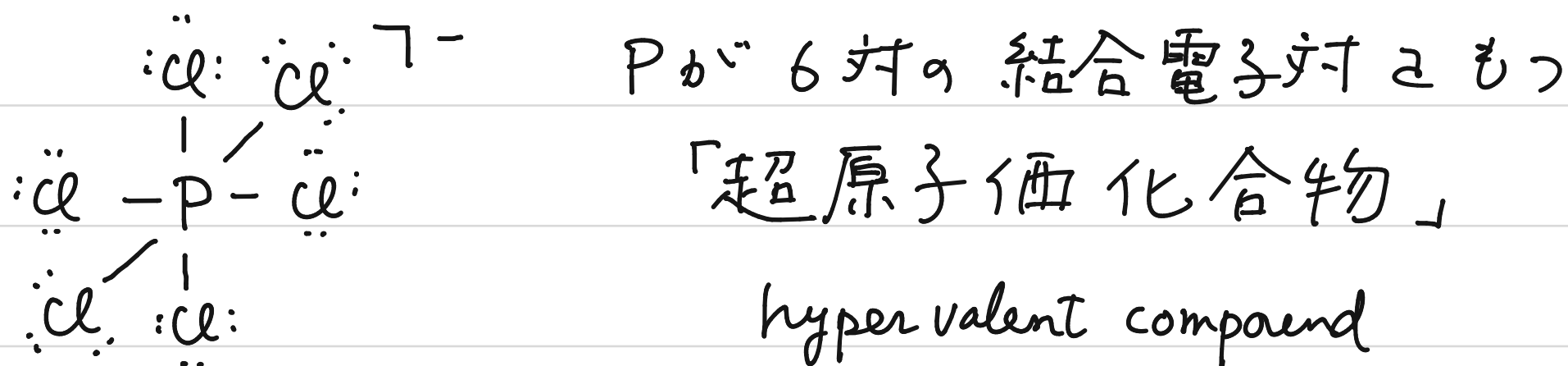
例 P 価電子数 $V = 5$

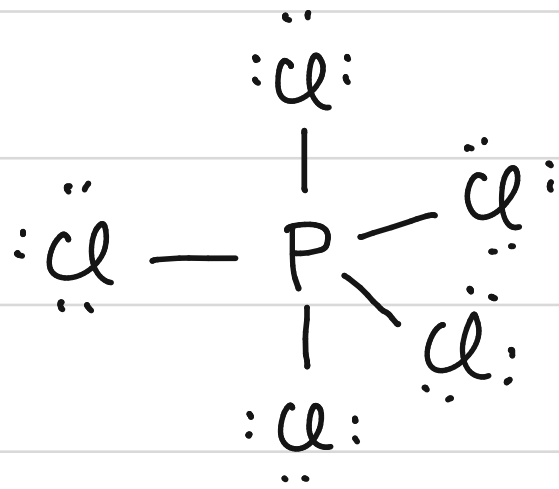
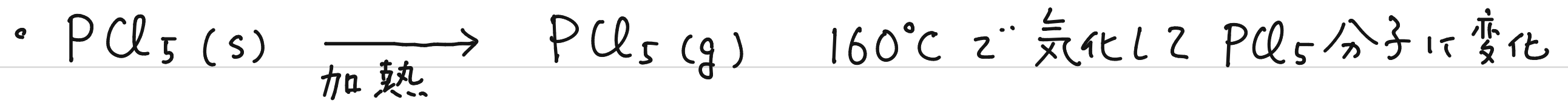


PCl_4^+ 価電子数 $5 + 7 \times 4 - 1 = 32$ 16 対



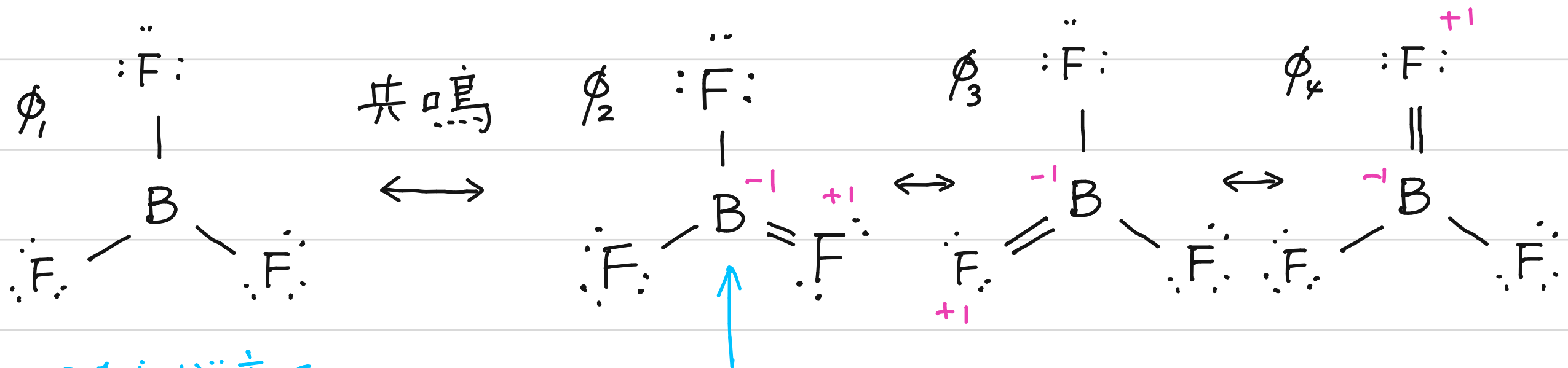
PCl_6^- 価電子数 $5 + 7 \times 6 + 1 = 48$ 24 対





Pは5対の結合電子対をもつ

(3) 13 族 元素 B, Al 価電数 $V = 3$



こちらが主に
寄与する

↑
オクテットだが形式電荷がゼロでない
ため寄与が少ない

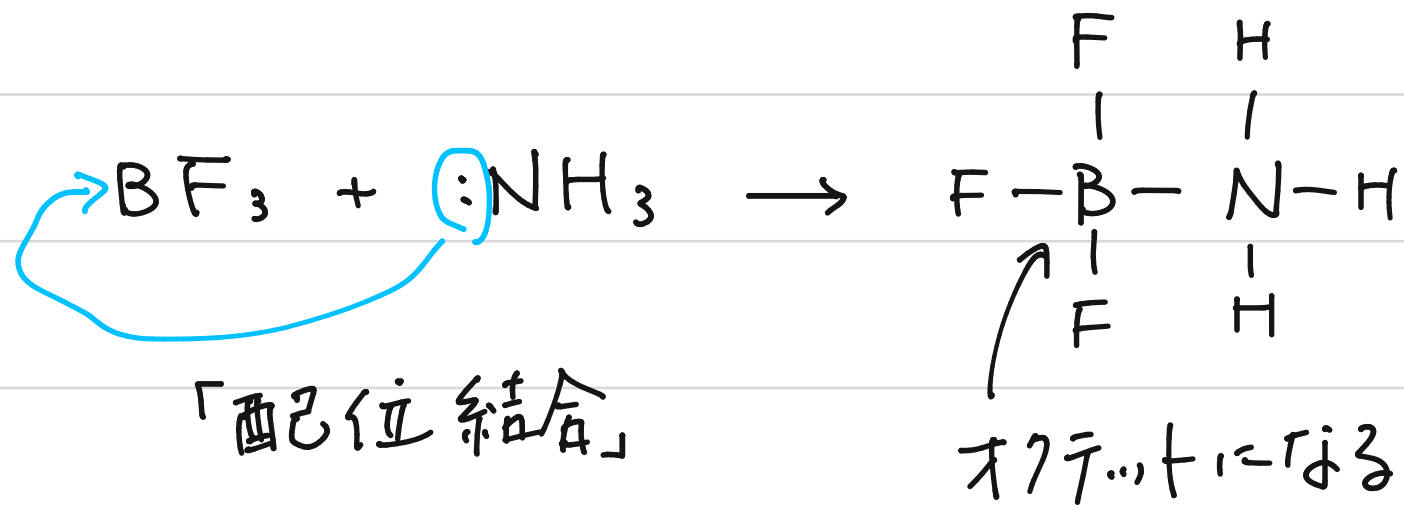
「不完全オクテット」

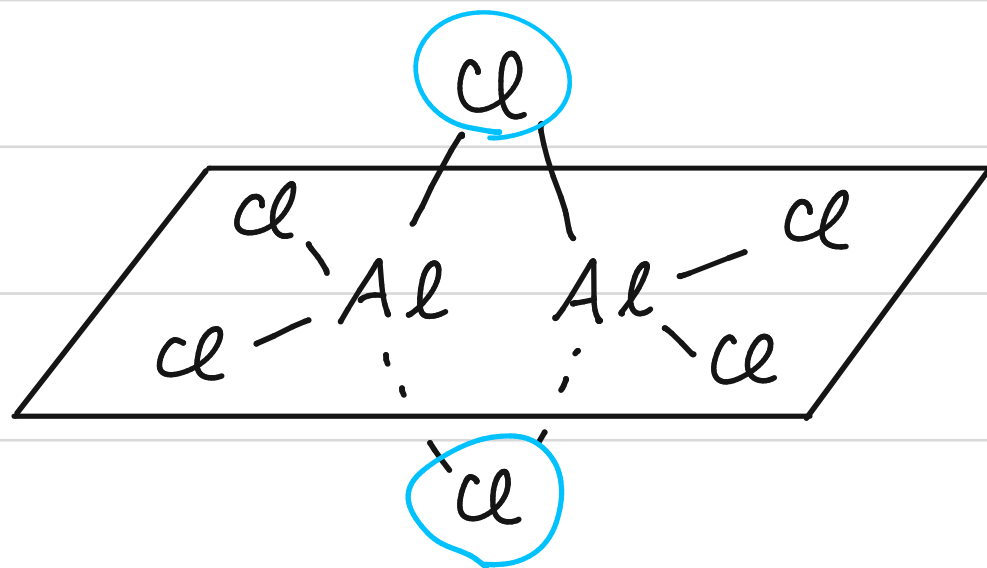
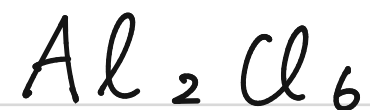
ϕ_1 は ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 よりエネルギーが低い $\rightarrow \phi_1$ の寄与が大きくなる

$$\Psi = C_1 \phi_1 + C_2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \right\}$$

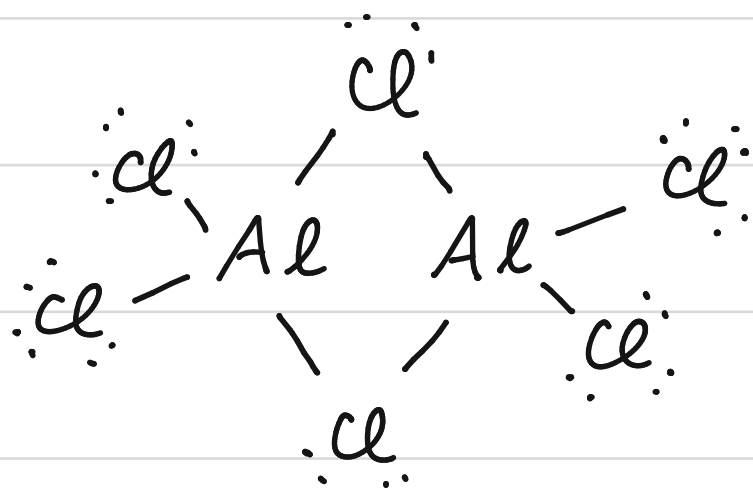
$$|C_1| > |C_2|$$

オクテットを形成する場合もある





橋かけ構造



$$\begin{array}{l}
 Al \quad 3 \times 2 \\
 Cl \quad 7 \times 6
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} Al \\ Cl \end{array}} \right\} 48 \rightarrow 24 \text{ 対}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{結合 } 8 \\
 \text{非共有 } 16
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{結合} \\ \text{非共有} \end{array}} \right) 24 \text{ 対}$$

宿題

1 教科書 112 ~ 118 ページ を読む

2 復習問題 3.6B, 3.7B, 3.8B, 3.9B, 3.10B

を解き、CLE から提出せよ。

教科書の答え
まちがえている (A-刷)