

2016/05/19

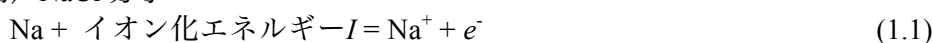
より良い理解と成績のために (Strategies for success) : より良い理解のためには、講義の後にもう一度テキストを、そしてもう一度ノートと補足プリントを読み直すこと。テキストと補足プリントを組み合わせ、自分なりの講義ノートを作り上げることを強く勧める。第 2 章まではお話なので、特に問題ないと思うが、**第 3 章では急にハードルが上がります**。講義を聴いてわかった気になっていても、期末試験で問題を解くのは別の話です。難問でなくていいので、演習問題を解くことが必要。特にシュレーディンガー方程式については、とにかく紙と鉛筆を持って手を動かすこと。第 4 章以降は難しい方程式はあまり出てきませんから、第 3 章であきらめないことが大切です。

第 1 回

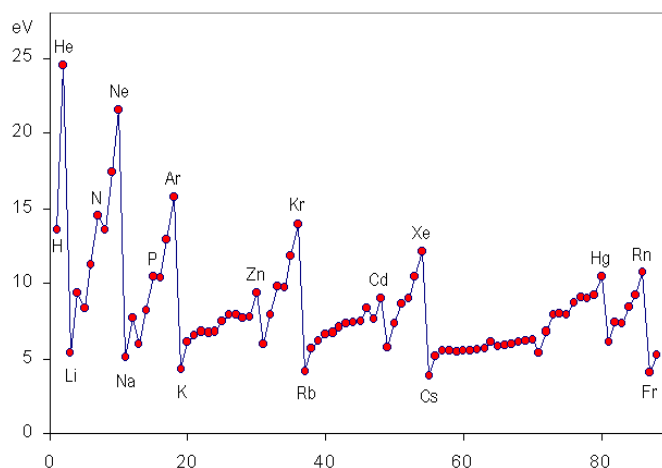
第 1 章 電子対とルイス構造

1.1.1 イオン結合

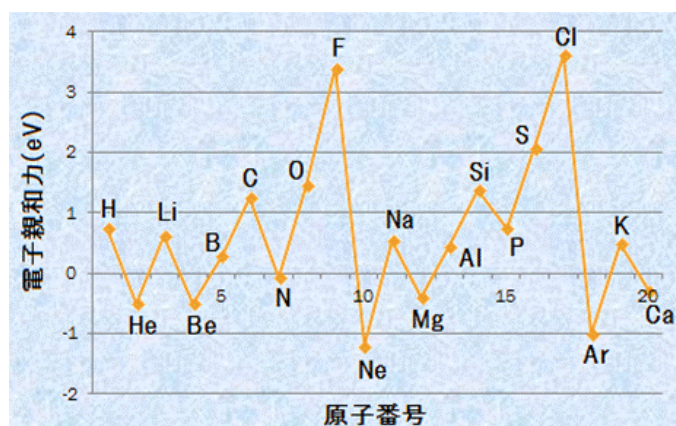
例) NaCl 分子



イオン化エネルギーは常に正：孤立原子では核電荷と電子の電荷がつりあって中性。ここから最外殻の電子を 1 個電離させるためには、核電荷からのクーロン引力に逆らう必要があるため、必ずエネルギーを要する。**閉殻の希ガスで最大、1 価のアルカリ金属で最小**。



電子親和力は正も負もある：電子親和力は孤立原子が電子を 1 個受け取って 1 価の陰イオンになるときに放出 (安定化) するエネルギー。**閉殻形成による安定化と電子間のクーロン反発との兼ね合いになる**。Cl などハロゲンは閉殻形成による安定化が大きい。Na などのアルカリ金属も電子を 1 個もらおうと s 軌道が一杯になるので電子親和力は正だが、第 2 族のアルカリ土類はすでに s 軌道が一杯なので、電子をもらおうと p 軌道に孤立電子が入り、クーロン反発に比べて安定化度が小さいので電子親和力は負である。**ハロゲンで最大、希ガスで最小**。



イオン結合形成においては、イオン化によって形成された陽イオンと陰イオンが、無限遠から結合距離まで接近する際のクーロン引力による安定化を考える必要がある。

$$\text{結合距離 } r、\text{電荷 } \pm e \text{ のイオン間の静電安定化エネルギーは、} C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

【求め方】

距離 r 離れた電荷 $\pm e$ の間に働くクーロン力は、電磁気学より $F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2}$

無限遠から結合距離 r まで近づくときの安定化エネルギーは、クーロン力によるポテンシャルエネルギーの変化（減少分）に等しい。基幹物理学 I A（力学）で習うように、ポテンシャルエネルギーは「保存力がする仕事にマイナスをつけたもの」なので、

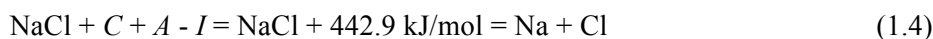
$$V(r) = -\int_{r_0}^r \mathbf{F}(r') \cdot d\mathbf{r}' \quad (\text{「基幹物理学」(5.7)式}) \text{ を一次元で考えればよい。}$$

∴ポテンシャルエネルギー変化は

$$V(r) - V(\infty) = -\int_{r_0}^r F(r') dr' - \left(-\int_{r_0}^{\infty} F(r') dr' \right) = \int_r^{\infty} F(r') dr' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{\infty} \frac{1}{r'^2} dr' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r'} \right]_r^{\infty} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$



(1.1)～(1.3)を整理すると、



【図 1.1 の詳しい説明】

講義後に何人かから質問をもらった図 1.1 ですが、教科書にもあるように、本来の曲線は右図の赤線と青線です。赤線は、無限遠でイオン化していた Na^+ と Cl^- が近づいてイオン結合を形成する経路で、青線は、中性の Na と Cl が近づいて共有結合を形成しようとする経路です。 Na と Cl が共有結合を形成すると仮定して、オクテット則を適用しようとする、 Na は価電子 1 個、 Cl は 7 個ですから、 $\text{Na}:::\text{Cl}$ と四重結合を作るしかなく、これは電子対間の反発が大きすぎて不安定です（形式電荷が Na は -3 、 Cl は $+3$ になるという不自然さもある）。青線はその様子を示していると考えられます。

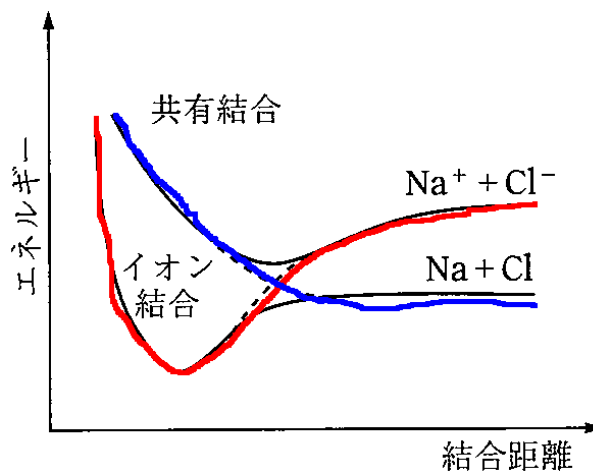


図 1.1 NaCl 分子のポテンシャルエネルギー曲線

実際のイオン結合形成では、 Na と Cl は最初からイオン化しているわけではないので、孤立原子である青線の右側からスタートします。両者が近づくとイオン結合形成の赤線が青線より下がってイオン結合のほうが安定になるので、 $\text{Na} \rightarrow \text{Cl}$ の電子移動が起きてイオン対となり、青線から赤線に乗り換えて安定なイオン結合を形成するというのが図中の下側の実線です。このイオン化には活性化エネルギーの山（障壁）がないこともわかります。上側の実線は、無限遠でイオン化していた Na^+ と Cl^- が近づいたときに、 $\text{Na}^+ \leftarrow \text{Cl}^-$ の電子移動によって共有結合を形成しようとする経路に相当します。この経路では、クーロン引力があるので一旦は少し安定化しますが、上記の通り安定な共有結合の形成には至りません。

「上の実線は実在しないということか？」という質問を受けましたが、 Na^+ と Cl^- を近づければ、 $\text{Na}^+ \leftarrow \text{Cl}^-$ の電子移動が起きる確率は小さいですが 0 ではなく、有限に存在する（電子の位置は確率的にしか決定できない）ので、「実在しない」とは言えません。「状態としての存在確率は 0 ではないが、安定な結合は形成されない」というところでしょうか。

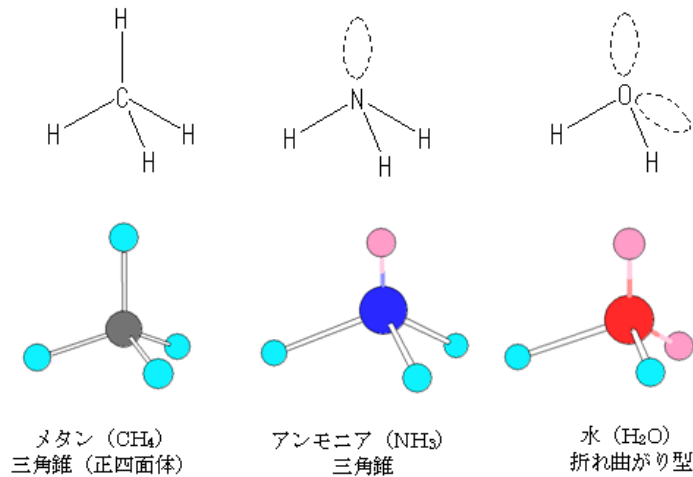
第3回

第1章 電子対とルイス構造

1.4 電子対反発モデル (VSEPR theory)

電子対の数 n_{EP} から表に従って配置するのは「電子対」であって「原子」ではないことに注意。電子対が孤立(非共有)電子対であれば、その先には原子がないので、分子の外形は電子対の配置の形とは異なる。

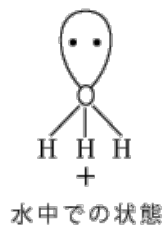
例) $n_{EP} = 4$ の電子対の配置は正四面体だが、分子の形としては正四面体 (CH_4)、三方錐体 (NH_3)、二等辺三角形 (H_2O) があり得る。



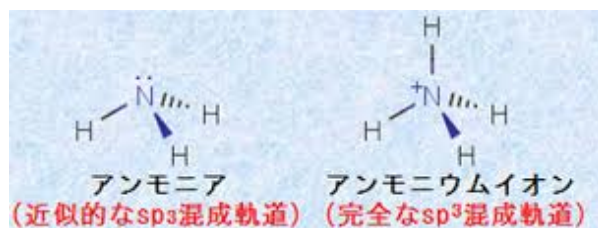
【質問】 「 H_3O^+ が $n_{EP} = 3$ と $n_{EP} = 4$ の2通りあるとき、何が違うのか？」

【答え】 H_3O^+ は $n_{EP} = 4$ であって $n_{EP} = 3$ ではない。

H_2O も $n_{EP} = 4$ なので、質問の意図は、「 $n_{EP} = 4$ で H_3O^+ と H_2O の2通りあるとき、何が違うのか？」であろうと思われます。両者の違いは、 H_2O の持つ2つの孤立電子対の一つが H^+ (陽子) と共有されている (配位結合) かどうかです。電子対の配置は同じ正四面体なので、 H_3O^+ は上のアンモニア NH_3 と同様の分子形状になります。



ついでに言うと、アンモニウムイオン NH_4^+ は、 NH_3 の1個の孤立電子対が H^+ と共有されたもので、この配位結合の形成後は4個の N-H 結合は等価で区別できないため、分子形状は CH_4 と同じになります。



【本日の Quiz】

1. 速度が光速の $1/10$ である電子の波長は何 nm か。簡単のためにプランク定数は $h = 6 \times 10^{-34}$ Js とし、電子の質量を 9×10^{-31} kg、光速を 3×10^8 m/s とする。
2. 硬式テニスボールの重さは約 60g である。時速 180km で打ち出されたサーブの波長は何 nm か。

以上。