

— 1. 原子, 分子, イオン —

< 化学の歴史 >

1. 古代ギリシア

- ・ アリストテレス [BC. 384-322] ... 4要素 (火・土・水・空気)
Aristoteles
- ・ デモクリトス [BC. 470-370] ... 究極の粒子 (atomos) の存在を提唱
Democritus

2. 錬金術の時代

- ・ 目的 ... 鉄を金に変えること, 不老不死の薬を作ること,
- ・ 冶金学が発達 [6c]
- ・ パラケルスス [1493-1541] ... 金属を薬に使用
Paracelsus

3. 近世

- ・ ボイル [1627-1691] ...
Robert Boyle
 - ・ ボイルの法則 [1662]: $V = \frac{a}{P_{(atm)}}$
 - ・ 定量的実験を展開
 - ・ 『The Sceptical Chemist』で原子の存在を示唆

- ・ ニュートン [1642-1727]
Isaac Newton

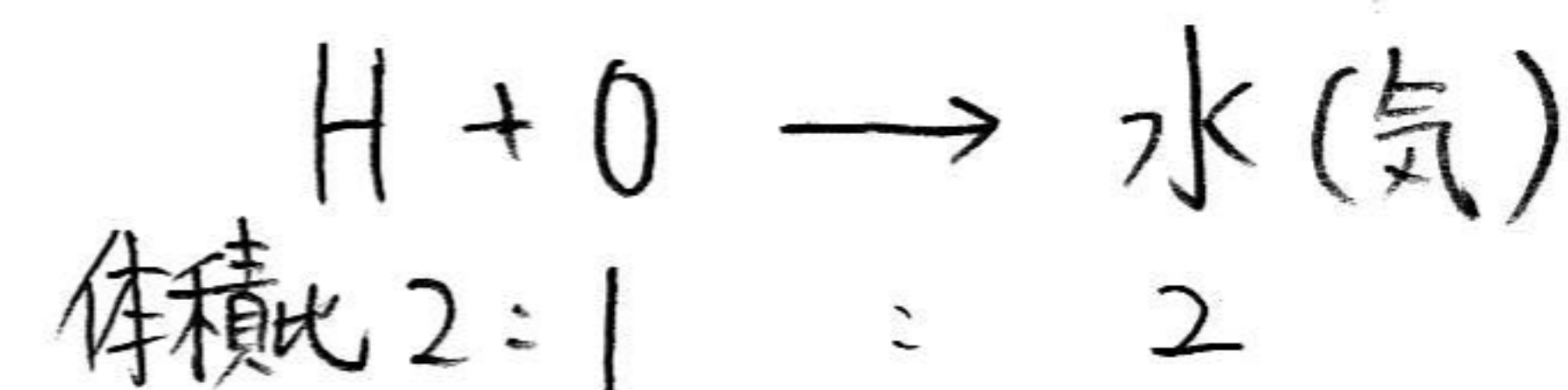
①

4. 17~18世紀, 燃焼の時代




- ・ シュタール ... 「物が燃えるとフロギストン (燃素) が放出される」
Georg Stahl
phlogiston
- ↳ 金属が燃えると重くなるのが言迷
- ・ フリーストリー ... 「酸素は燃焼を支え, 木炭からフロギストンを奪う」
Joseph Priestly
L 酸素を発見 [1774]

5. 様々な法則の発見 (配布プリント参照)

- ・ 質量保存の法則
- ・ 定比例の法則
- ・ 倍数比例の法則
- ↳ ドルトンの原子説 ... 原子の概念を発見
- ↓
- ・ 気体反応の法則 (ゲイ=リュサック)



「気体の粒子1個は, 大きさは違っても体積は同じだ!」

| | | | |
|---|---|--|------------|
| 水素 2 | 酸素 1 | 水 2 | |
|  |  | しかし...  | これは原子説に反する |

②

6. 分子の発見

- ・ アボガドロが複数の原子からなる分子の概念を発表し [1811],
Avogadro 気体反応の法則に導入, 矛盾を解消.
↳ しかし当時は受け入れられず.

[同一種の原子のみが結合して分子を構成する] という考えは受け入れがたい

- ・ カニッツァーロ [1860] ... アボガドロの業績を強調し,
Stanislao Cannizzaro

アボガドロの仮説 (法則) と

デュロン=プティの法則とこのものを
組み合わせて, 原子量・分子量を
正確に計算できるとした.

↳ 化学者たちが アボガドロの仮説を評価し,
分子の概念が受け入れられ, 原子量や分子式が
定まっていた.

○ 水素を H_2 と表すことにし, その相対分子量を 2 とする.

- ① 1 l の試料気体の質量を 1 l の H_2 gas と比較する.

$$H_2 : O_{(2?)} : CO_2 \Rightarrow CO_2 \text{ 中に C は } 27\% \text{ (質量\%)} \\ 2 \quad 32 \quad 44 \quad 44 \times \frac{27}{100} = 12$$

| ② また, | | 相対質量 | C の % | C の 相対質量 |
|--------------|--------|------|-------|----------|
| C を含む 化合物 | comp I | 16 | 75 | 12 |
| | II | 36 | 80 | 24 |
| | III | 44 | 82 | 36 |
| | IV | 58 | 83 | 48 |

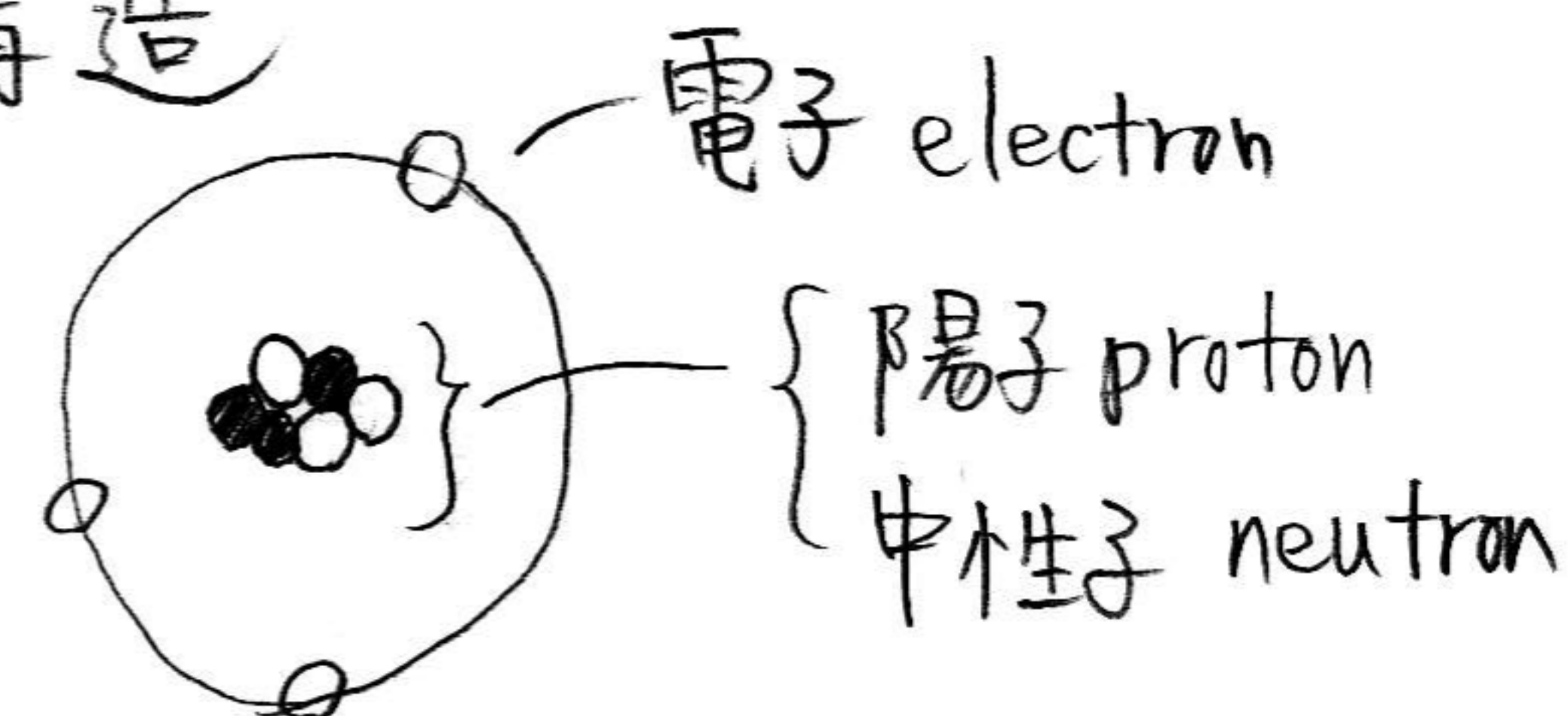
③ ①より CO_2 の $O_2 = 32$
したがって 酸素 (気) は $O = 16$
の分子である.

よって C の原子量は 12 と決定される. ③

— 2. 原子の構造 —

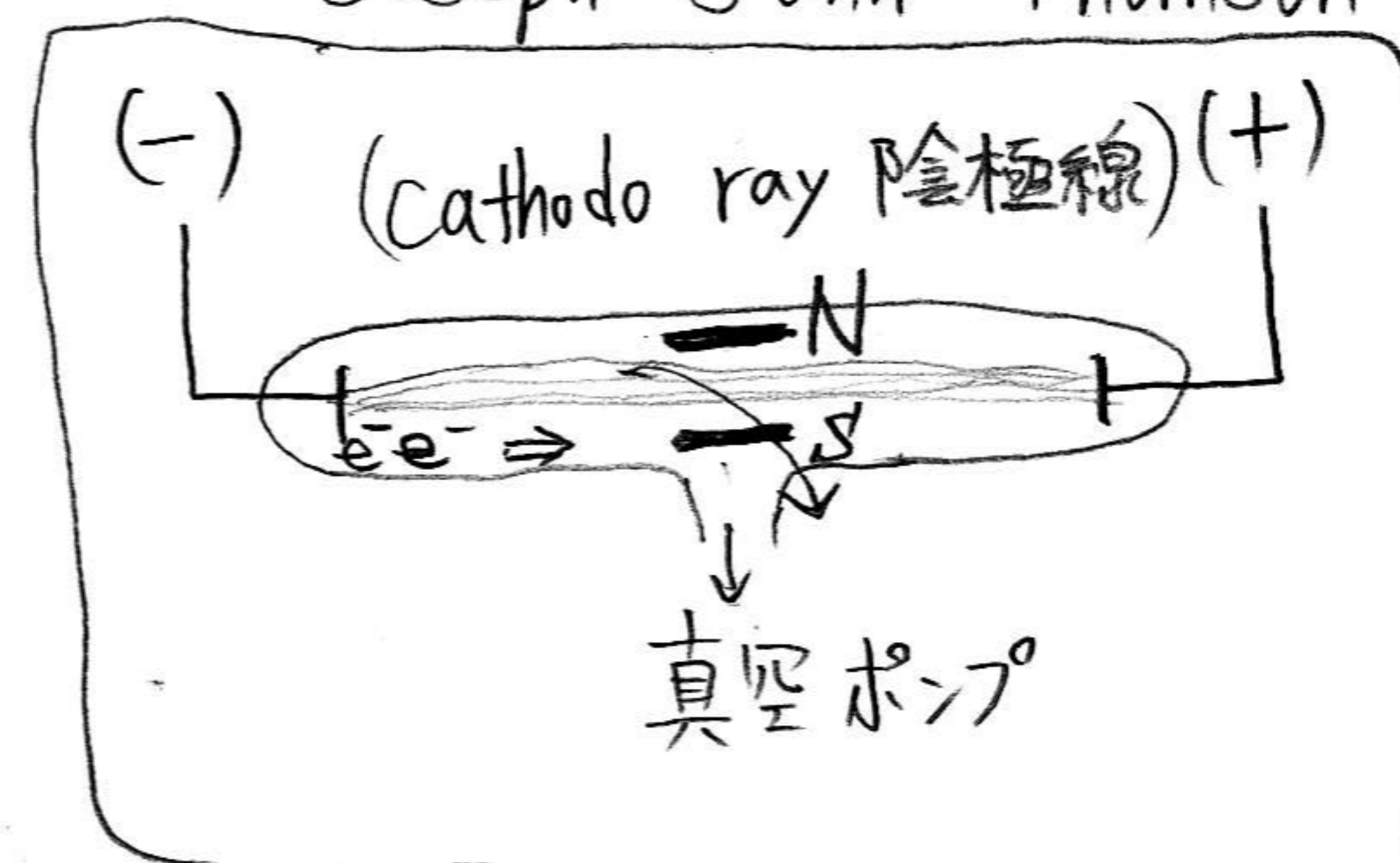
< 原子の構造 >

1. 構造



2. 電子の発見

- ・ J.J. トムソン [1856-1940] ... 電極の種類によらず陰極線が発生
Joseph John Thomson



↳ 電荷をもった粒子ではないかと考えた

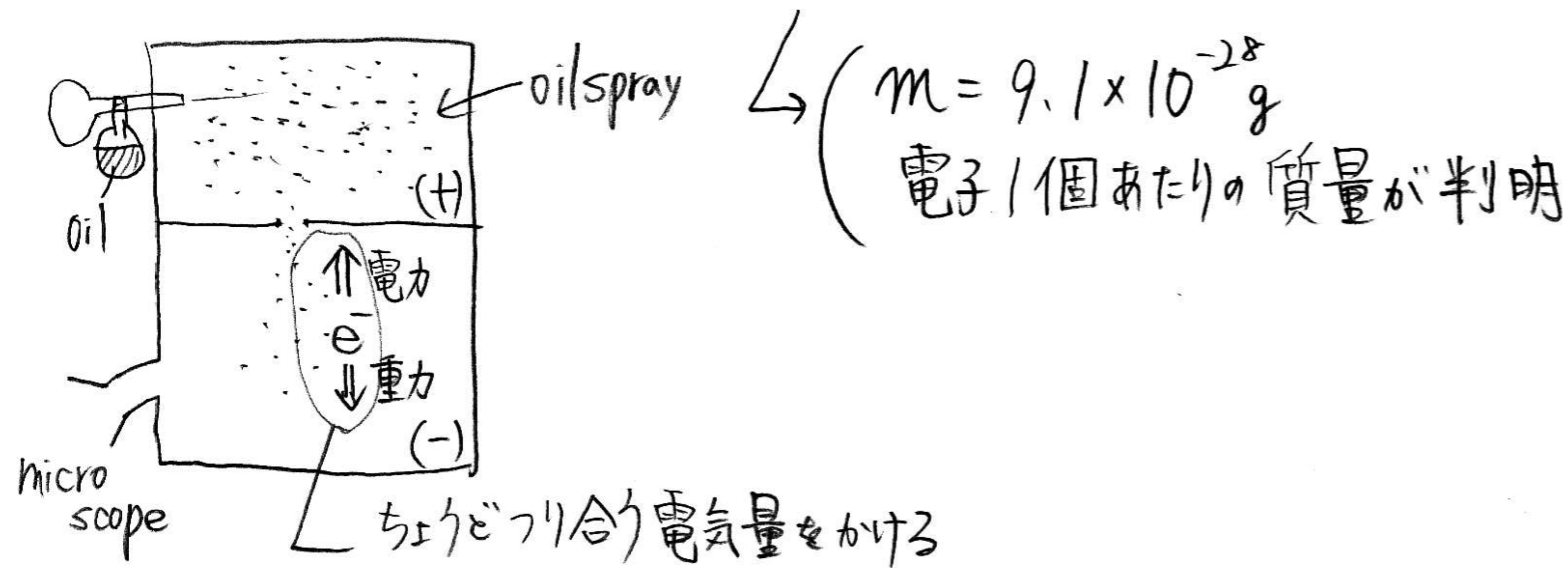
↳ 磁場 (電場でも) で曲がることから証明した.

$$\textcircled{c} \frac{e}{m} = -1.76 \times 10^8 \text{ C/g} \\ \begin{matrix} \leftarrow \text{電荷} \\ \uparrow \text{質量} \end{matrix}$$

電子というものは 1 g あたり
 $-1.76 \times 10^8 \text{ C}$ の電荷がある.

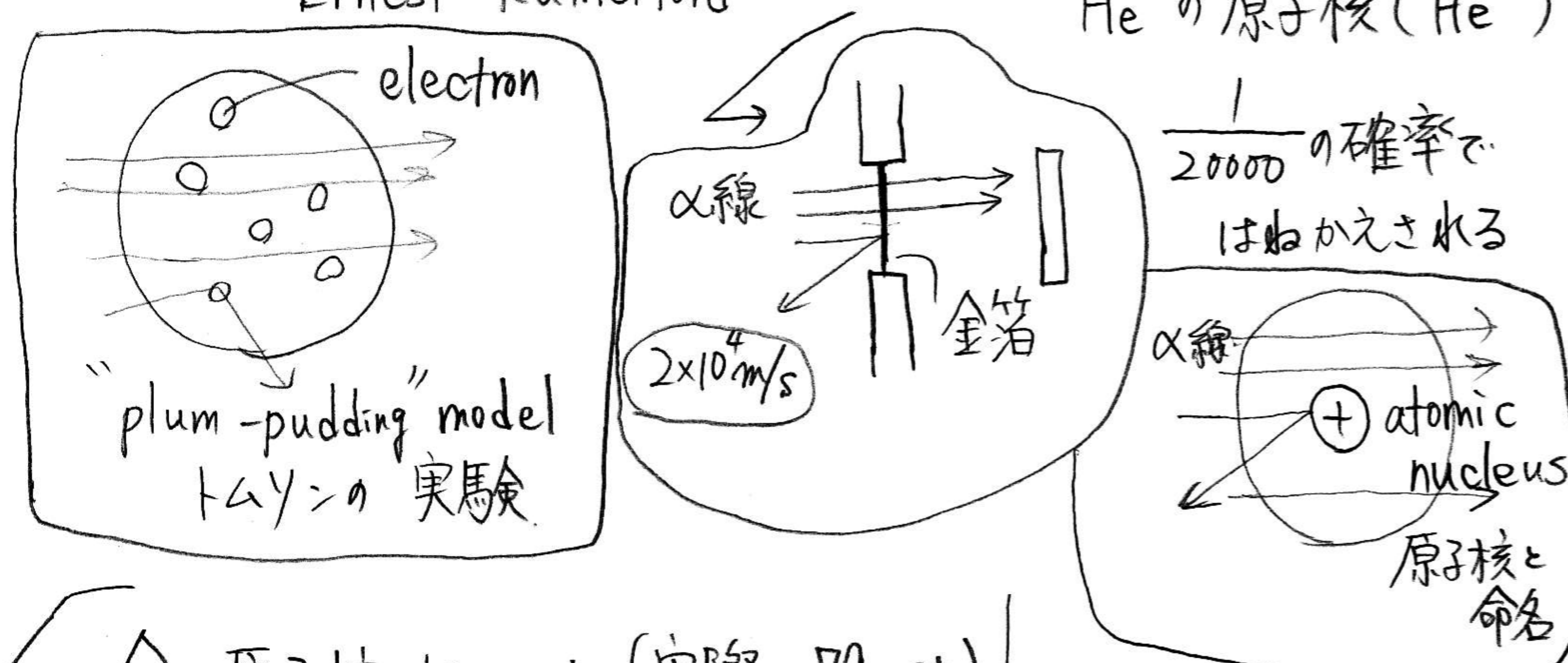
— 2 — < 原子の構造 > 2.

- ミリカン [1909] $(e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$
Robert Millikan (電子1個あたりの電荷を決定)



3. 核と陽子の発見

- ラザフォード [1908] ノーベル化学賞: α 粒子は
Ernest Rutherford He の原子核 (He^{2+})



金: 原子核 100 unit (実際は 79 unit)

核の直径 10^{-13} m

原子の直径の $1/10000$

(実際は $1/100000$)

※ 100m の野球場に
1mm の虫がいるようなもの

⑤

1個の質量 電荷
※ 電子: $9 \times 10^{-28} \text{ g}$ -1

陽子: $1.67 \times 10^{-24} \text{ g}$ +1

重さの都合がつかない。

4. 中性子の発見

- チャドウィック 中性子発見 [1932]
James Chadwick

中性子: $1.67 \times 10^{-24} \text{ g}$ 電荷 0

5. 原子番号の決定

- モースリー 元素に固有の特性X線と,
Henly Moseley 原子核の電荷との関係性を示す.

$$\frac{1}{\lambda} = C(Z - S)^2$$

Z : 核の電荷 (整数)
 S : 定数

[1912] モースリーの法則を発見

- 原子番号 (Atomic number / Z) 陽子, 電子の数

- 国際純正・応用化学連合

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) が承認する. 112以降は未承認.

(例) $\begin{cases} \text{H} = Z 1 \\ \text{Au} = Z 79 \\ \text{U} = Z 92 \end{cases}$

- 日本での元素名は音訳ではなく字訳である.

(例) Xenon ゼン → キセノン (日)

| 化学記号 | 英語 | 日本 | 由来 |
|------|--------|----|----------------|
| Cu | copper | 銅 | Cuprum (キプロス島) |
| Au | gold | 金 | Aurum (ラテン語由来) |

⑥

< 周期表 >

1. 周期表を見る

- 1族 ... アルカリ金属
- 17族 ... ハロゲン
- 18族 ... 希ガス
Noble gas
- 2族 ... アルカリ土類金属
 - 日本では Be と Mg を除く, X線透過

金属元素 ... 電気伝導性あり, 金属光沢あり, 展性・延性あり
malleable ductile

遷移(金属)元素と 典型元素あり
representative elements main group elements

< 原子の質量 >

1. 相対質量の時代

Cu 1原子 ... H原子の 60倍

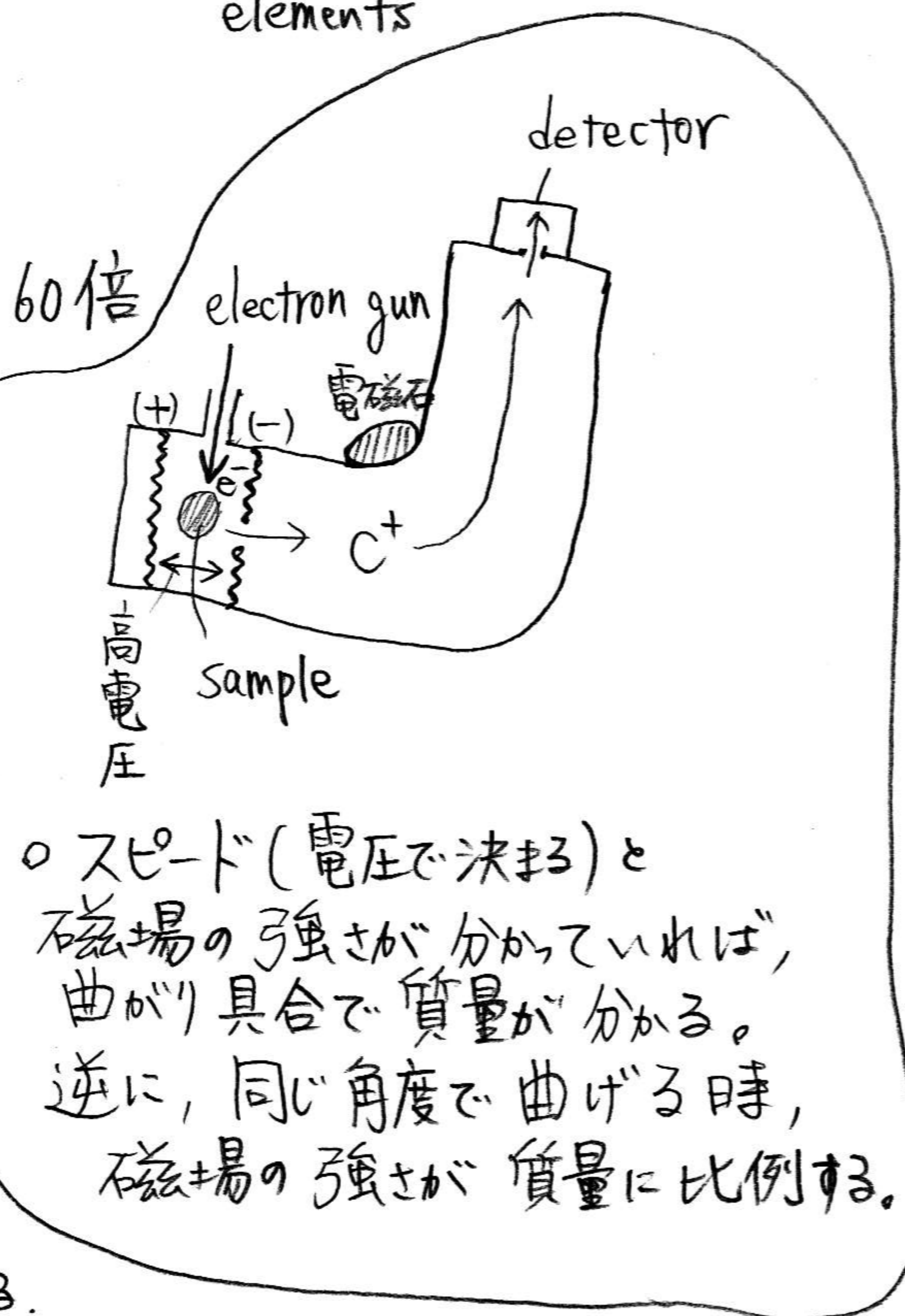
2. 絶対質量の解明

質量分析法 ...
mas spectrometry

H原子 ... 1.67×10^{-24} g
C原子 ... 1.99×10^{-23} g

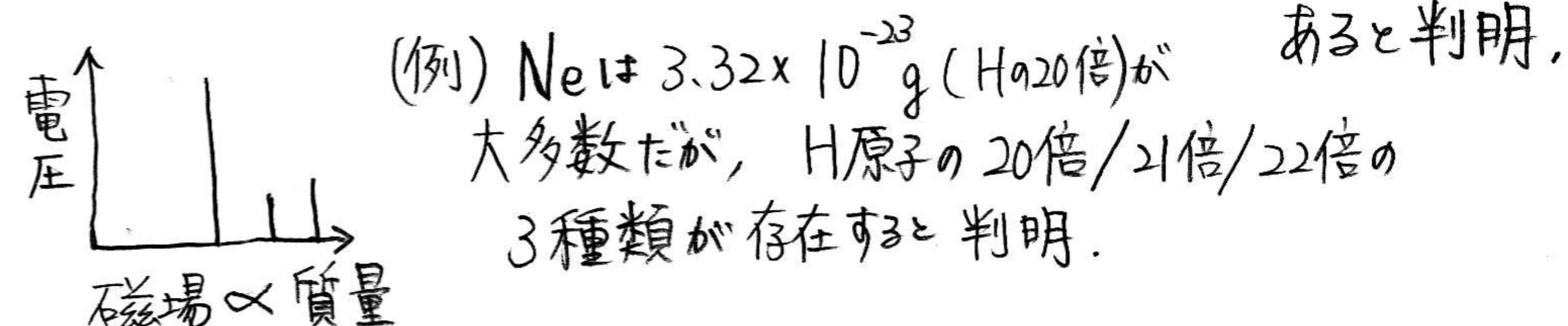
※ 現存の原子は

全て $1 \times 10^{-24} \sim 1 \times 10^{-22}$ g 内の質量を有する。



3. 同位体と質量数

質量分析法により, 同種の元素に質量が異なるものが



陽子の個数 + 中性子の個数 = 質量数 A
原子番号 Z

$\frac{A}{Z}X$ と表す。 Ne は Z=10 なので, 中性子の数が 10個 / 11個 / 12個 で差が出る。
 ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ ${}^{21}_{10}\text{Ne}$ ${}^{22}_{10}\text{Ne}$

有名な同位体 ...

| | |
|-------------------------------|--|
| ${}^{12}_6\text{C}$ 98.90% | ${}^{13}_6\text{C}$ 1.10% MRIで有用 |
|-------------------------------|--|

| | | |
|---|---|--|
| ${}^1_1\text{H}$ 普通 天然 | ${}^2_1\text{H}$ 重水素 D deuterium ジウテリウム 99.985% | ${}^3_1\text{H}$ 三重水素 T tritium トリチウム 0.015% |
| D ₂ O: 重水 heavy water 1.11 g/ml BP 25°C | | |

同位体存在率 ... 同位体の原子数 / 試料中の全原子数 × 100 (%)
Isotopic Abundance

2. <原子の質量>

4. amu (atomic mass unit)

$^{12}_6\text{C}$ 原子の $\frac{1}{12}$ の質量を原子の質量の単位とする。

$^{12}_6\text{C}$ の原子の質量は 12 amu とする。

$$12 \text{ amu} = 1.9926 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$1 \text{ amu} = \frac{1.9926 \times 10^{-23}}{12} = 1.6605 \times 10^{-24} \text{ g}$$

^1_1H 原子の質量 $\dots 1.6735 \times 10^{-24} \text{ g} \approx 1.01 \text{ amu}$

5. モル

mole massive heap (= mol は mole の略語)

1 mole \Rightarrow $^{12}_6\text{C}$ の 12g 中に含まれる原子数

$$^{12}_6\text{C} \text{ atom の個数} = \frac{12(\text{g})}{1.6605 \times 10^{-24} \times 12} = 6.022 \times 10^{23}$$

12 amu "アボガドロ数" 個の集まり

モル質量 \dots 物質 1 mol あたりの質量 Al: 27.0 g/mol
molar mass H₂O: 18 g/mol

| | amu | abundance |
|--|-------|-----------|
| $^{12}_6\text{C}$ | 12 | 98.93% |
| $^{13}_6\text{C}$ | 13.00 | 1.07% |
| Ca 平均モル質量 = $12 \times \frac{98.93}{100} + 13 \times \frac{1.07}{100}$ | | |
| = 12.01 (= C の原子量) | | |

⑨

まとめ

$$12 \text{ amu} = \text{C atom の質量} = 1.9926 \times 10^{-23} \text{ g}$$

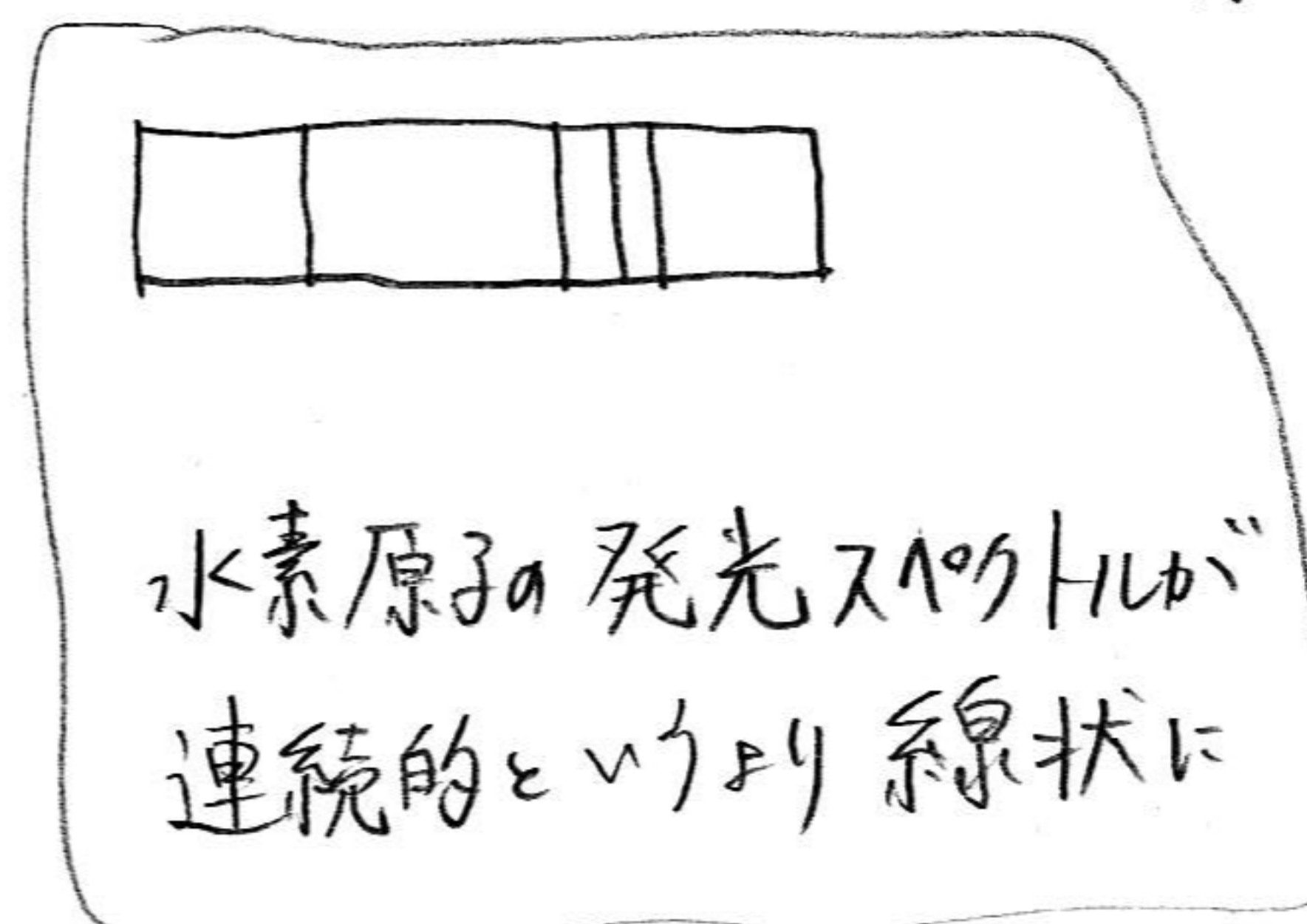
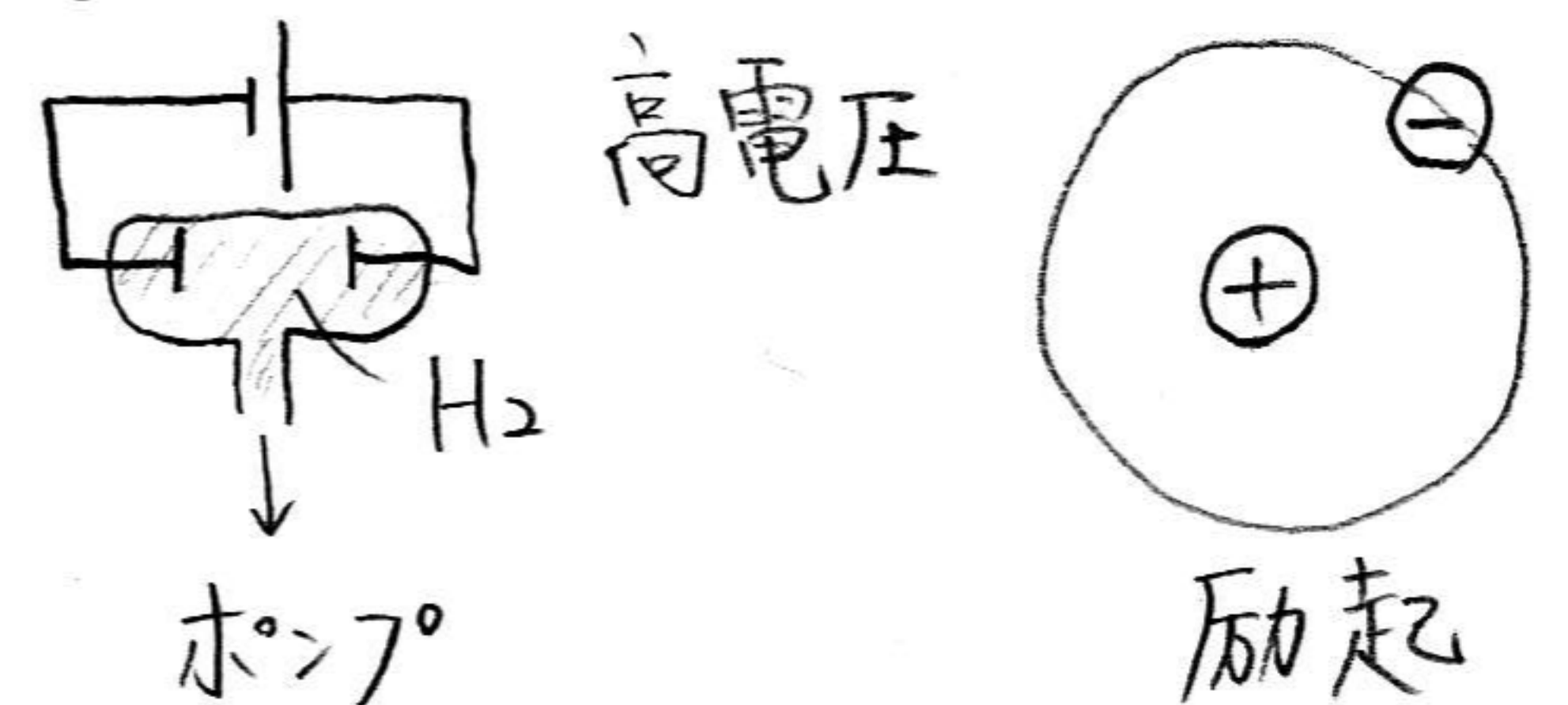
$$12 \text{ g} = \text{C atom の 1 mol の質量}$$

$$1 \text{ mol} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 個}$$

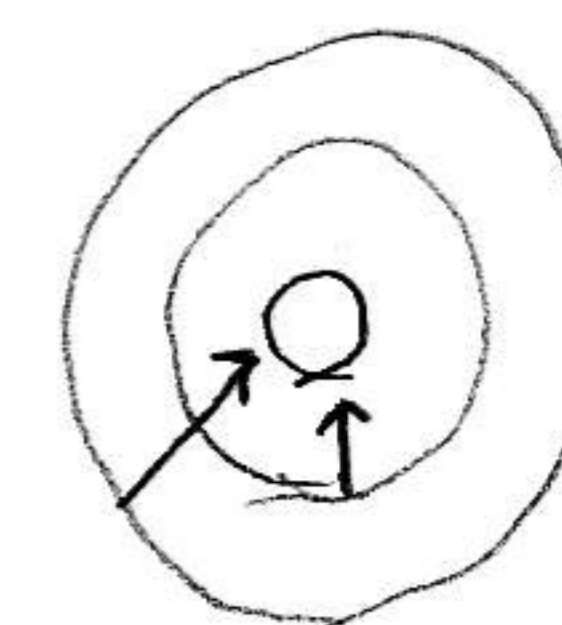
$$35.45 \text{ amu} = \text{Cl atom の質量}$$

$$35.45 \text{ g/mol} = \text{Cl のモル質量}$$

<原子の電子構造>



□ orbital



Niels Bohr
遠くの軌道から中側の軌道に移るとき、電子が発光する。

○ n : 主量子数 (orbital の大きさエネルギー)
 $n = 1, 2, 3, \dots$

○ l : 方位量子数 (核運動量子数, orbital の形)
 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

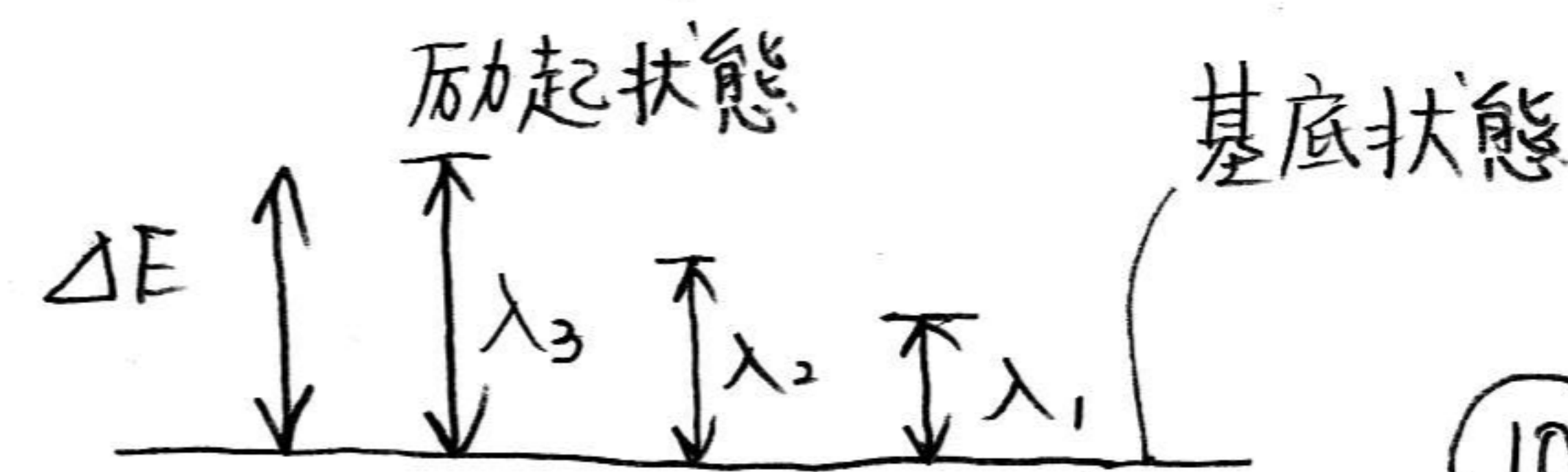
○ $E = h\nu$ Max Planck の量子仮説
[$6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ Planck constant]
○ m_l : 磁気量子数
 $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$

(E : エネルギー
 ν : 振動数)

○ $\nu = \frac{c}{\lambda}$
(c : 光速
 λ : 波長)

| n | l | 名称 | m_l | orbital の個数 |
|-----|-----|----|---------------------------|-------------|
| 1 | 0 | 1s | 0 | 1 |
| 2 | 0 | 2s | 0 | 1 |
| | 1 | 2p | -1, 0, +1 | 3 |
| 3 | 0 | 3s | 0 | 1 |
| | 1 | 3p | -1, 0, +1 | 3 |
| | 2 | 3d | -2, -1, 0, +1, +2 | 5 |
| 4 | 0 | 4s | 0 | 1 |
| | 1 | 4p | ... | ... |
| | 2 | 4d | ... | ... |
| | 3 | 4f | -3, -2, ..., 0, ..., 2, 3 | 7 |

$$E = h \frac{c}{\lambda} / \Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$



パウリの排他律

... 同じ orbital に電子が2つ入る時、そのスピンの方向は両者同一にはならない。↑↑ ↓↓

⑩

2. <電子の配列>

1. フントの規則

・同じエネルギーの軌道に電子が配列される際、なるべくスピンを平行にし異なる軌道に入るという規則。

2. 構成原理と周期表との関係

| | | | | |
|----|----------|----------|--------------------|--------------------------------------|
| C | 1s ↑↓ | 2s ↑↓ | 2p ↑↑ ↑ ↑ | フントの規則 ◎ ✕ |
| N | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑↑ | |
| O | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓↑↑ | |
| F | | | ↑↓↑↑↑ | |
| Ne | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓↑↑↑ | 閉殻構造 $1s^2 2s^2 2p^6$ [Ne] |
| Na | 1s ↑↓ | 2s ↑↓ | 2p ↑↓↑↑↑ | 3s ↑↓ [Ne] 3s ¹ |
| Mg | | | | [Ne] 3s ² |
| Al | | | | [Ne] 3s ² 3p ¹ |
| Ar | | | | [Ne] 3s ² 3p ⁶ |
| K | | | | [Ar] 4s ¹ |

21 Sc [Ar] $\begin{matrix} 4s & \uparrow\downarrow \\ 3s & \uparrow\downarrow \end{matrix} \begin{matrix} 3p & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \\ 3d & \uparrow \end{matrix} \Rightarrow [Ar] 4s^2 3d^1$

22 Ti [Ar] 4s² 3d² ※ TiO₂ 光触媒 (紫外線を当てると殺菌され、表面張力低下)

Cr ~~[Ar] 4s² 3d⁴~~ → [Ar] 4s¹ 3d⁵

Cu ~~[Ar] 4s² 3d⁹~~ → [Ar] 4s¹ 3d¹⁰

※ 57 La ~ 71 Lu ランタノイド ... 4f orbital に入る

89 Ac ~ 103 Lr アクチノイド ... 5f orbital に入る (14個)

4f orbital (7×2=14個)

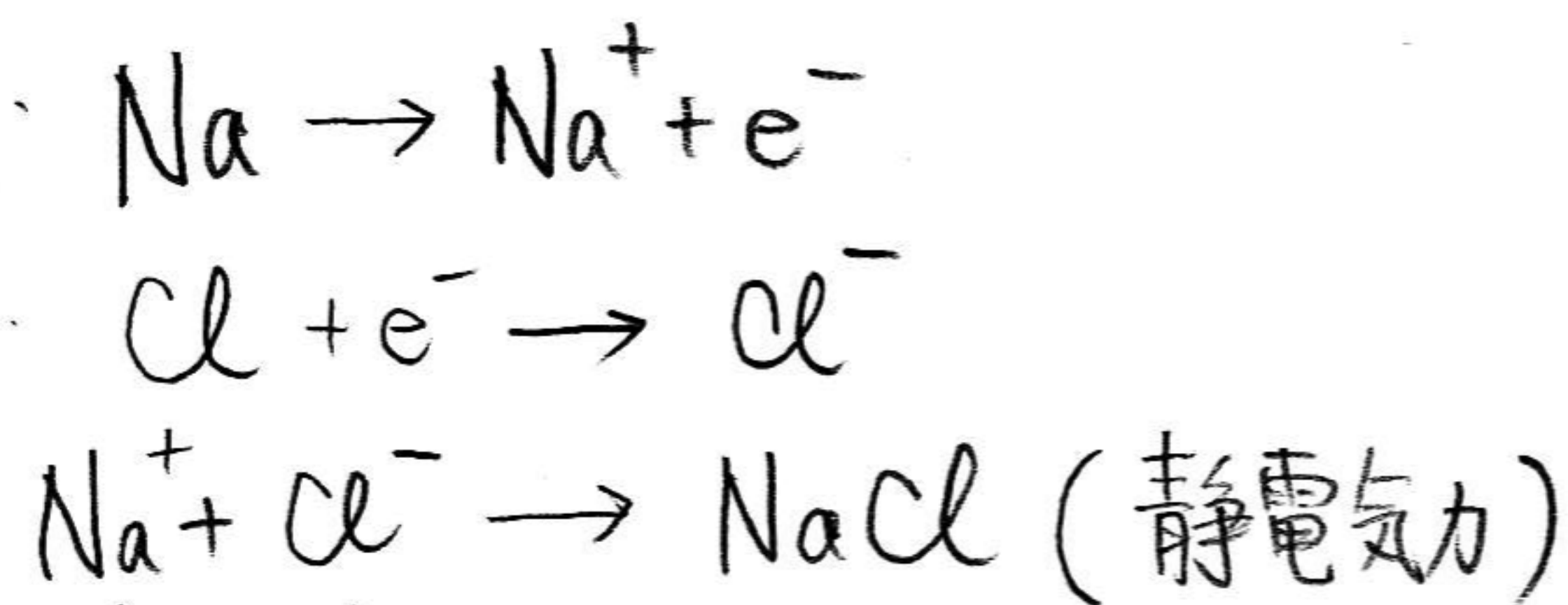
3. 化学結合

< 化学結合 >

1. 種類

- イオン結合
- 共有結合
- 分子結合

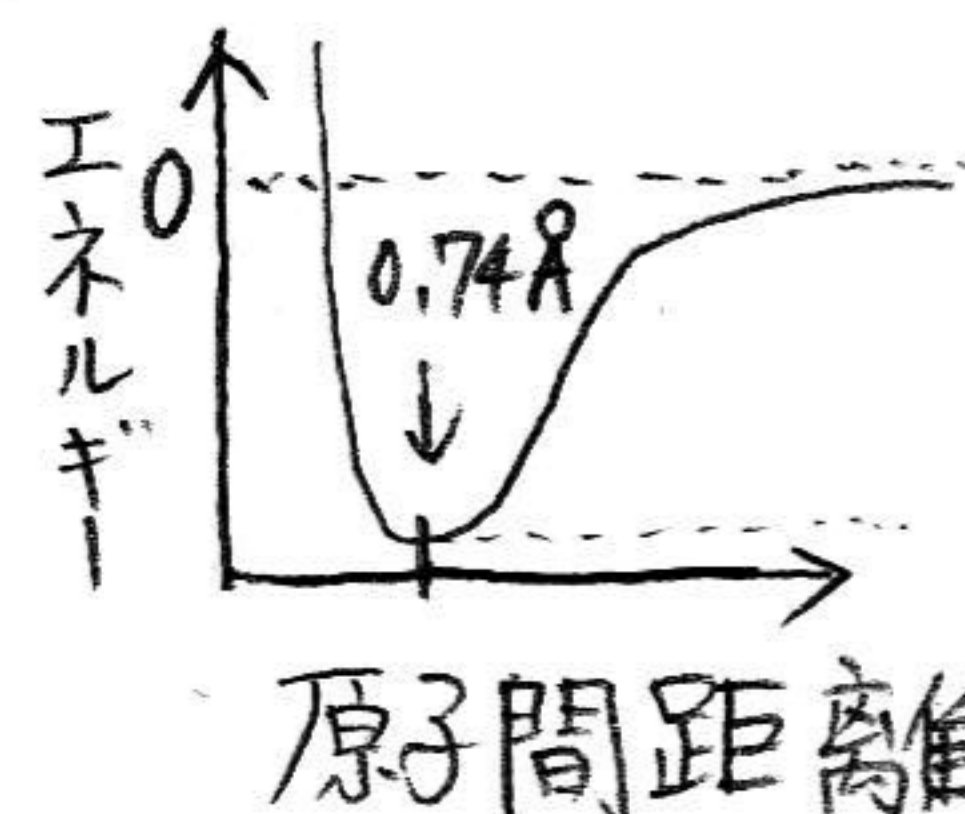
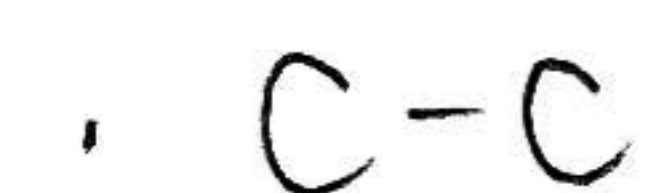
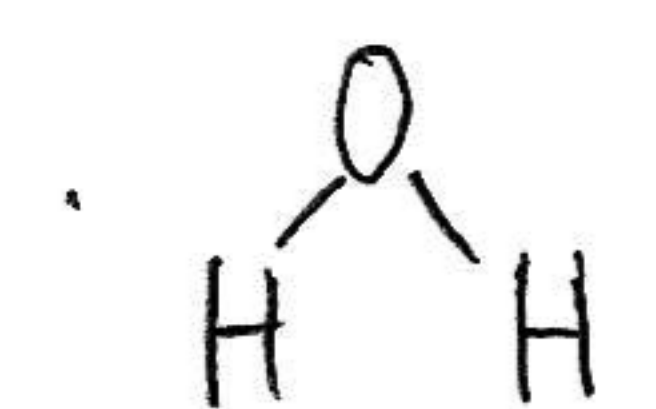
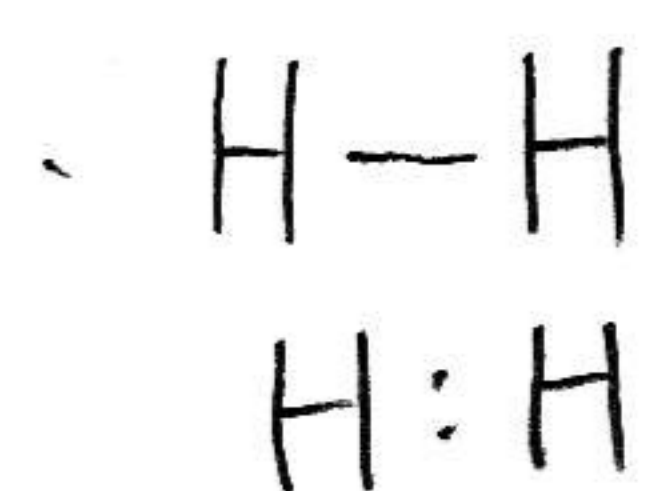
2. イオン結合



0.276 nm
(2.76 Å)

※ 1 nm = 10 Å
 < オングストローム >
 C-H 1 Å
 C-C 1.54 Å

3. 共有結合



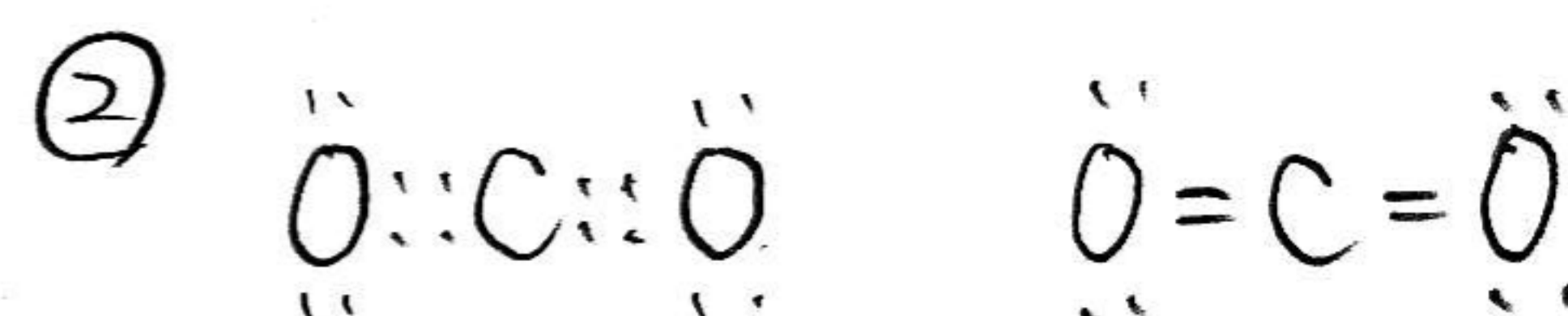
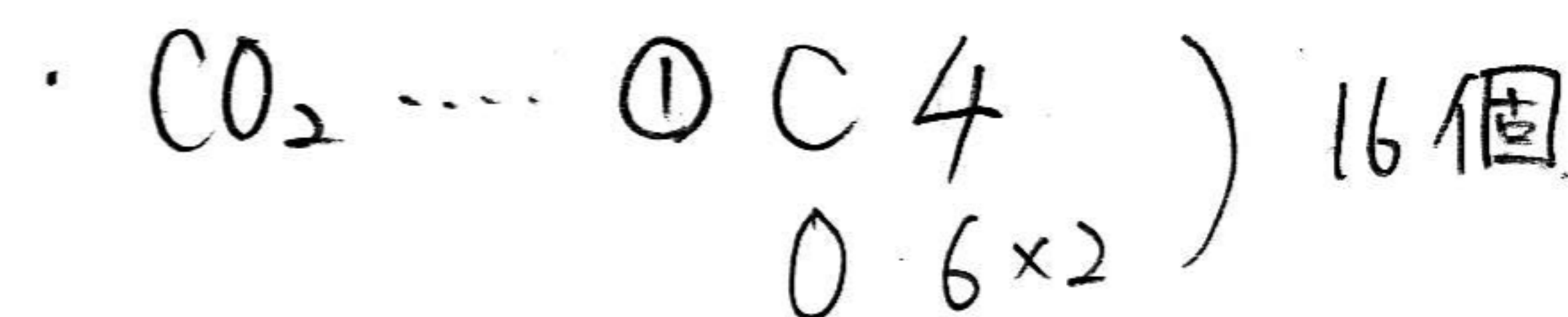
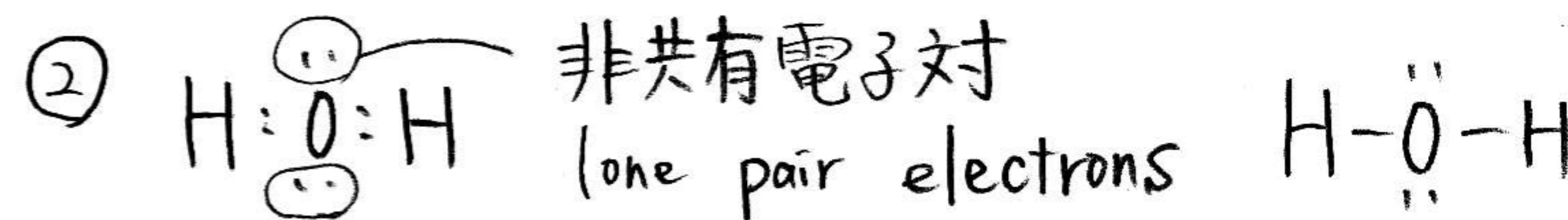
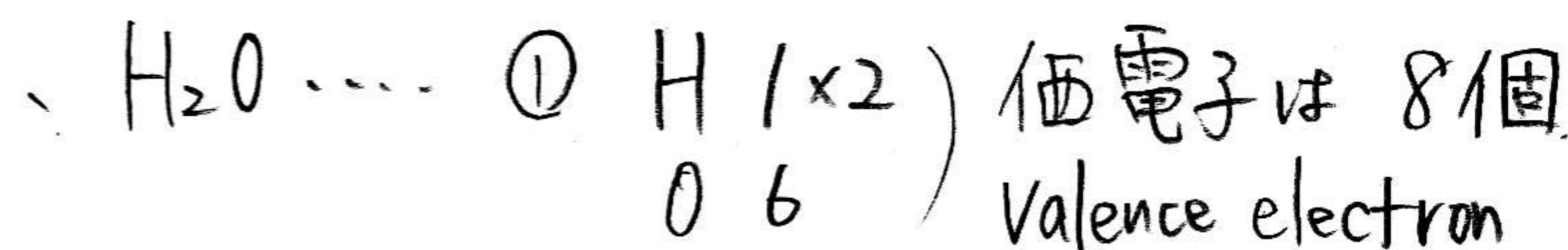
-458 kJ/mol (結合を引き離すのに 458 kJ/mol 必要)

< 構造式 >

1. G. N. Lewis の Lewis Structure

- 化学結合は2つの原子が価電子を共有することであり、安定な化合物ではすべての原子が希ガス配置となる。
- 全原子の価電子を加え合わせる
- 電子のペアを作って、結合を作る → 残りの電子を配分する。
- Hは2個 (duet), 第2周期からは8個の電子で安定 (octet)

(13)



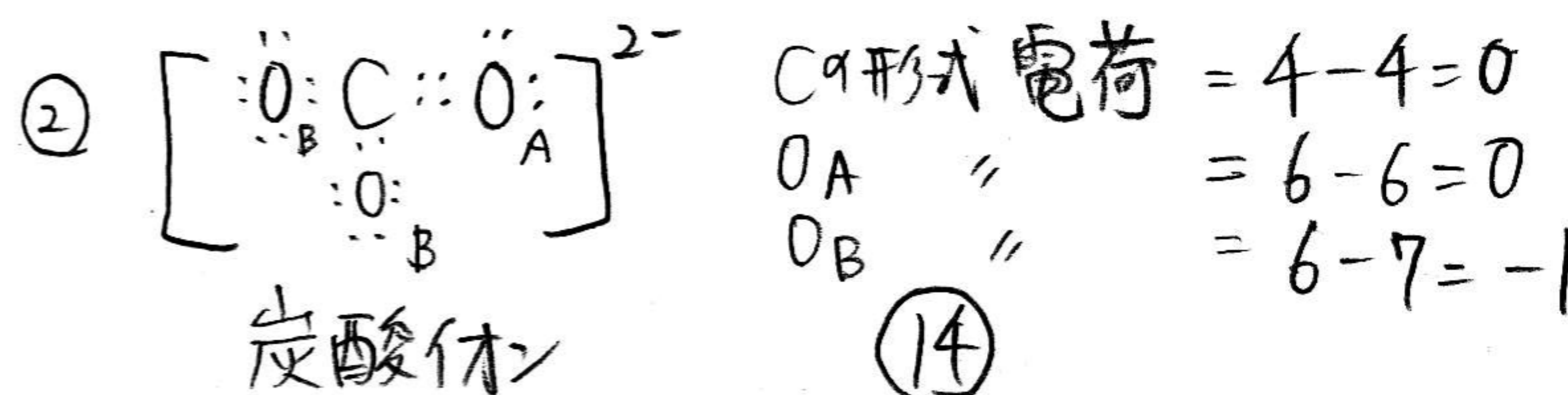
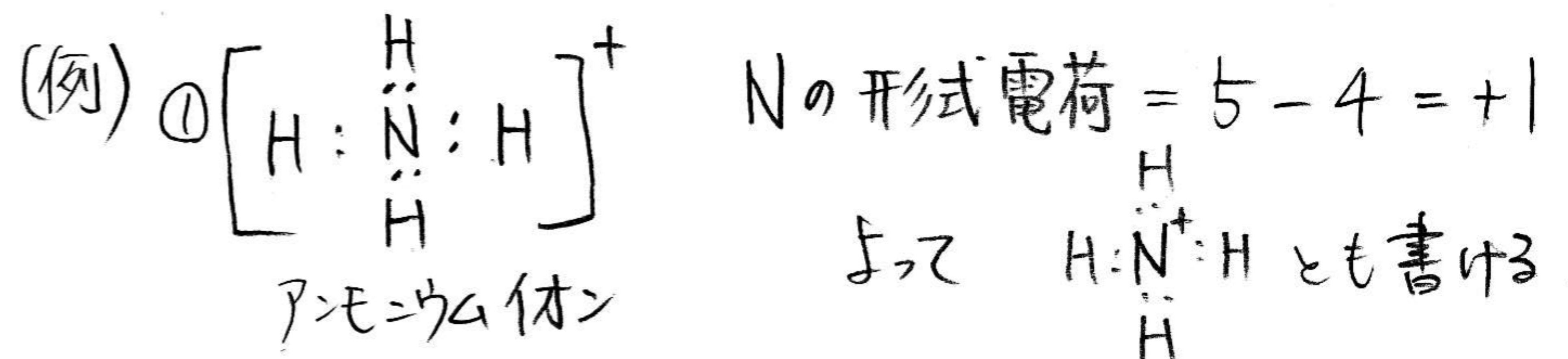
< 形式電荷 >

1. 形式電荷

形式電荷 = $\left[\text{自由原子の原子価電子の個数} \right]_{\text{free atom}}$

— [分子中の原子に割り当てられた原子価電子の個数]

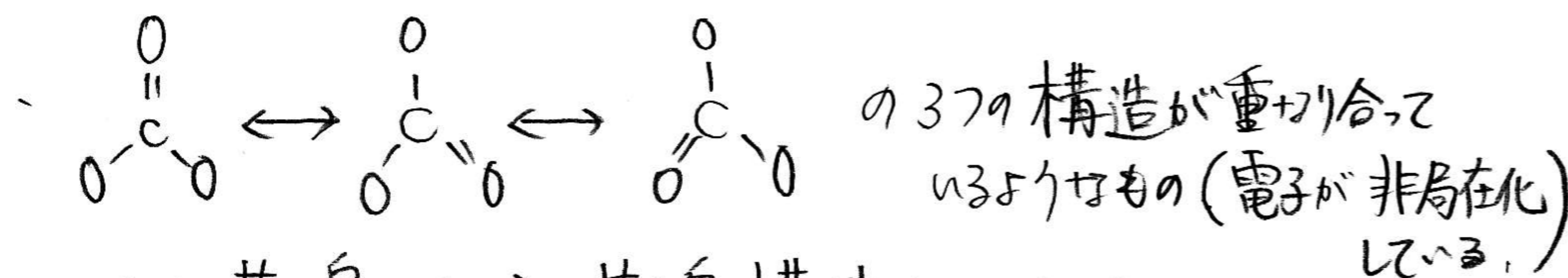
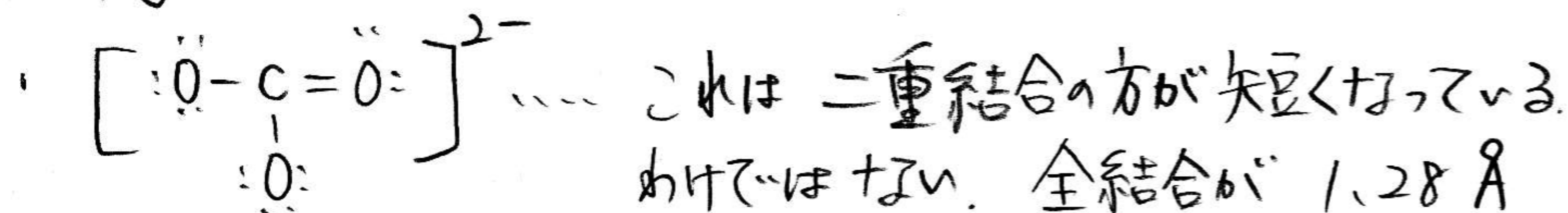
- 非共有電子対は問題とする電子に完全に属する。
- 共有電子対は、2つの共有原子に等しく分かれる。



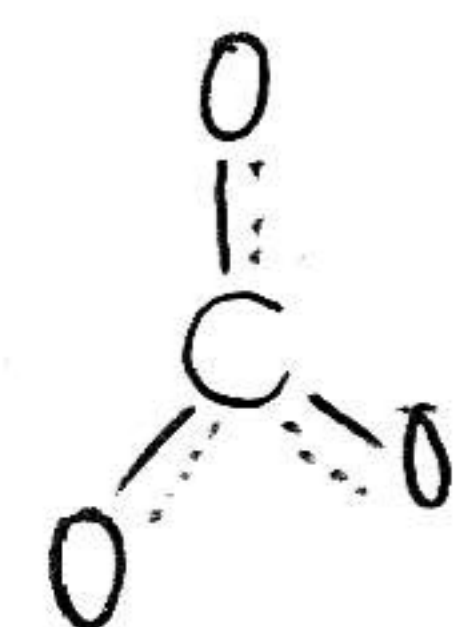
(14)

< 共鳴 > resonance

1. 共鳴



... 共鳴している、共鳴構造をなしている、



← 共鳴混成体という。

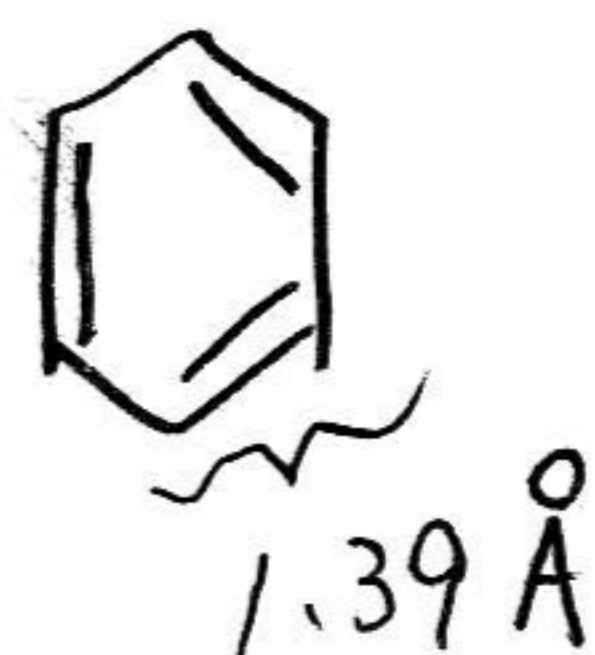
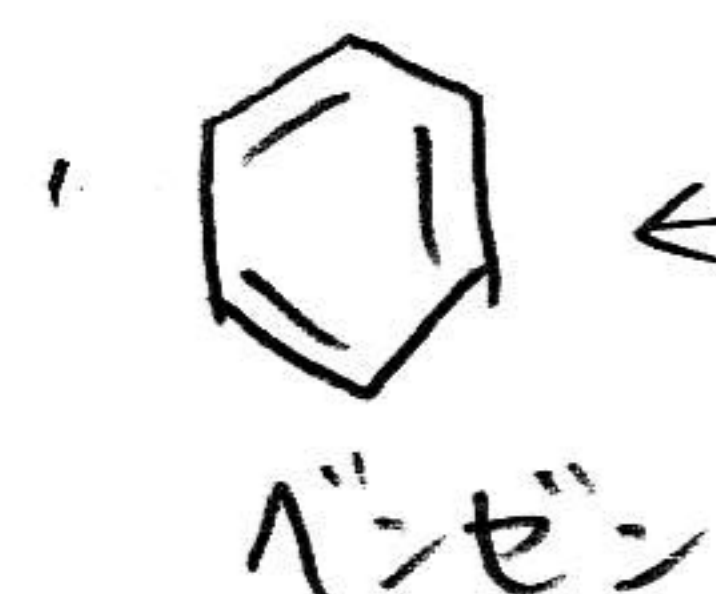
* C-O : 1.43 Å

C=O : 1.20 Å

C≡O : 1.28 Å

つまり単と二重結合の中間

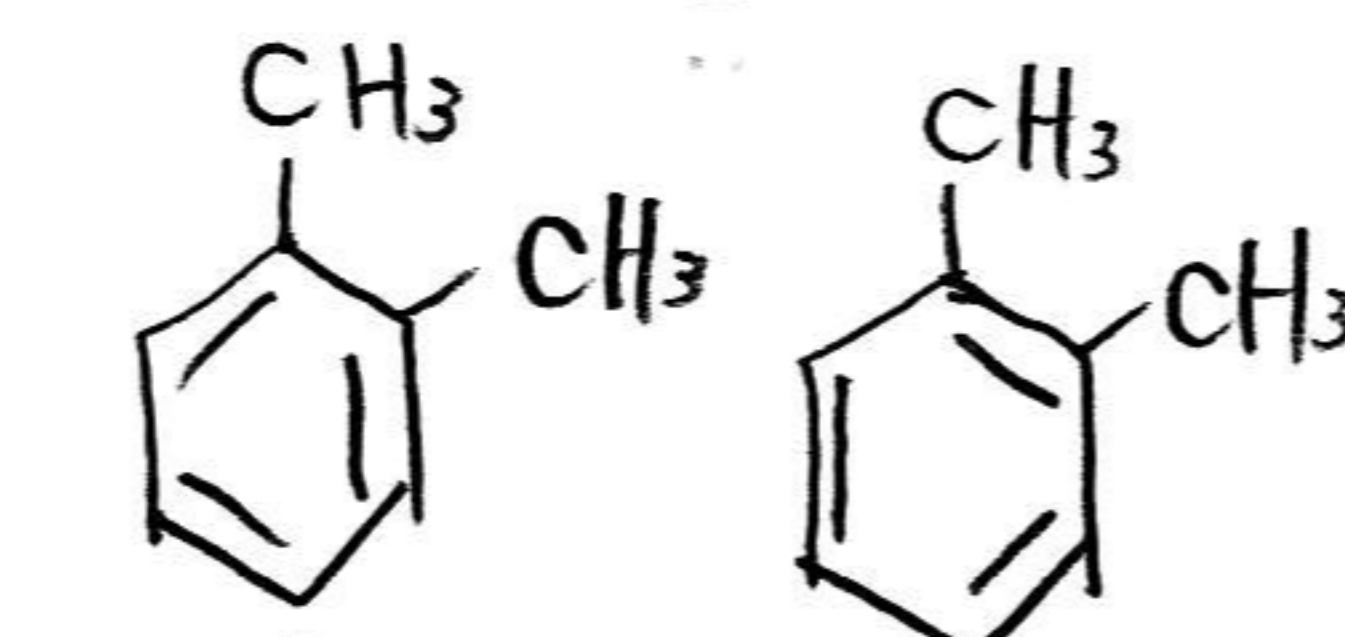
2. 例



(平面正六角形)

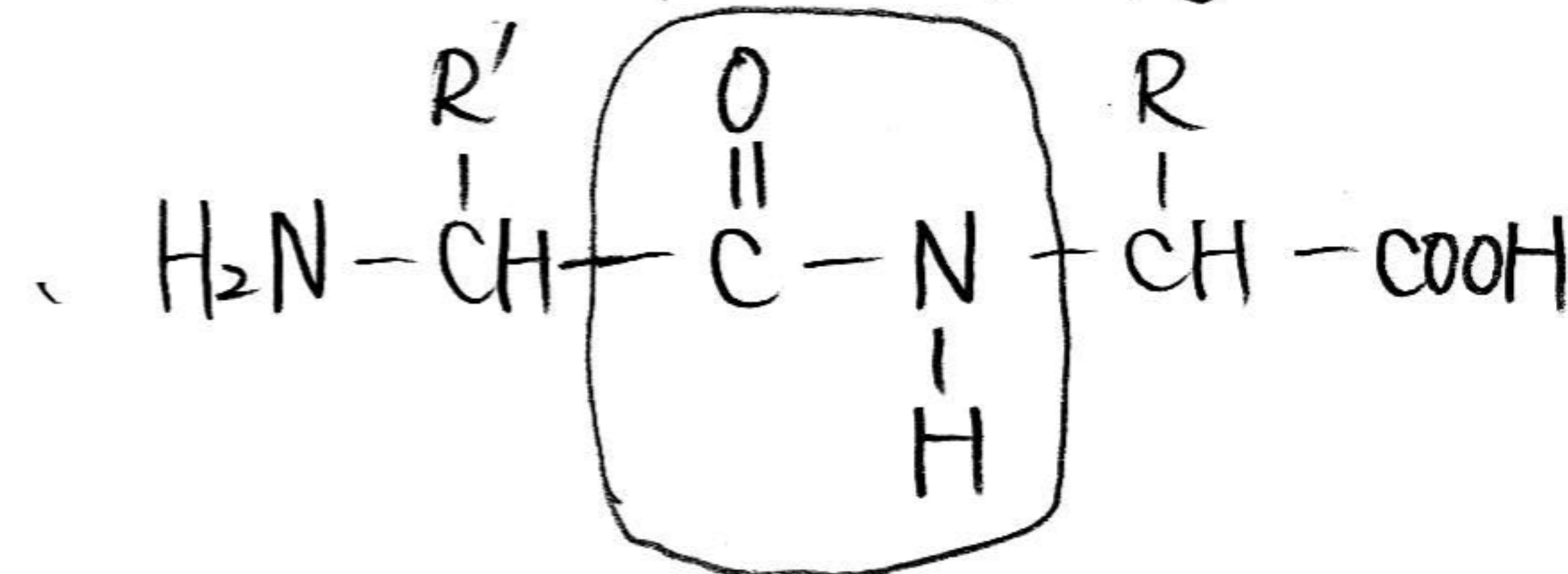
実は高速で回転しているだけではないのか？

⇔ O-キレンが1種類であるから、それは違う。

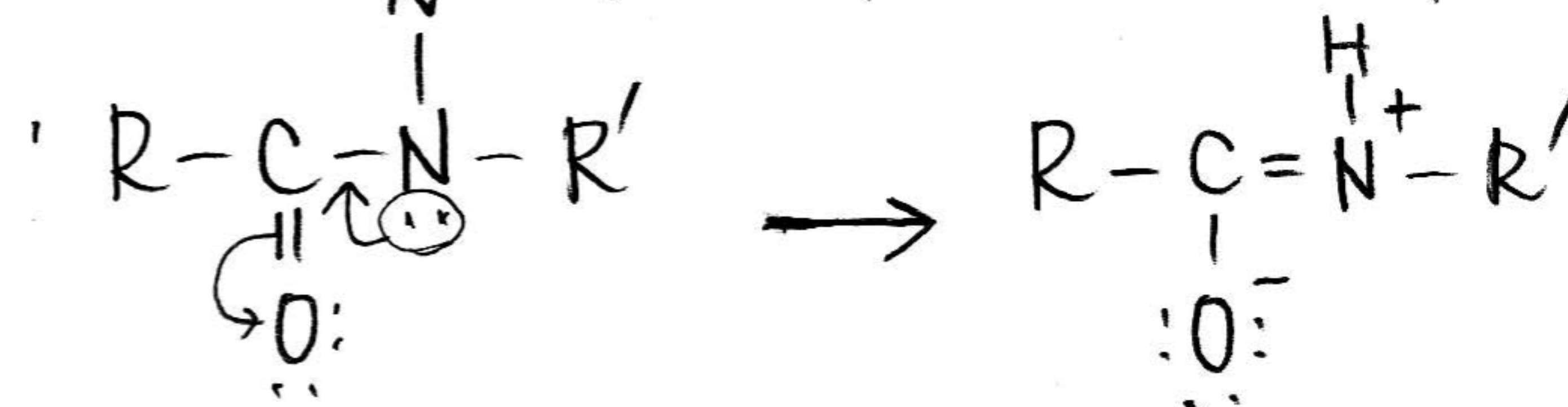


性質が同じ。

3. 1°7°チド結合の共鳴



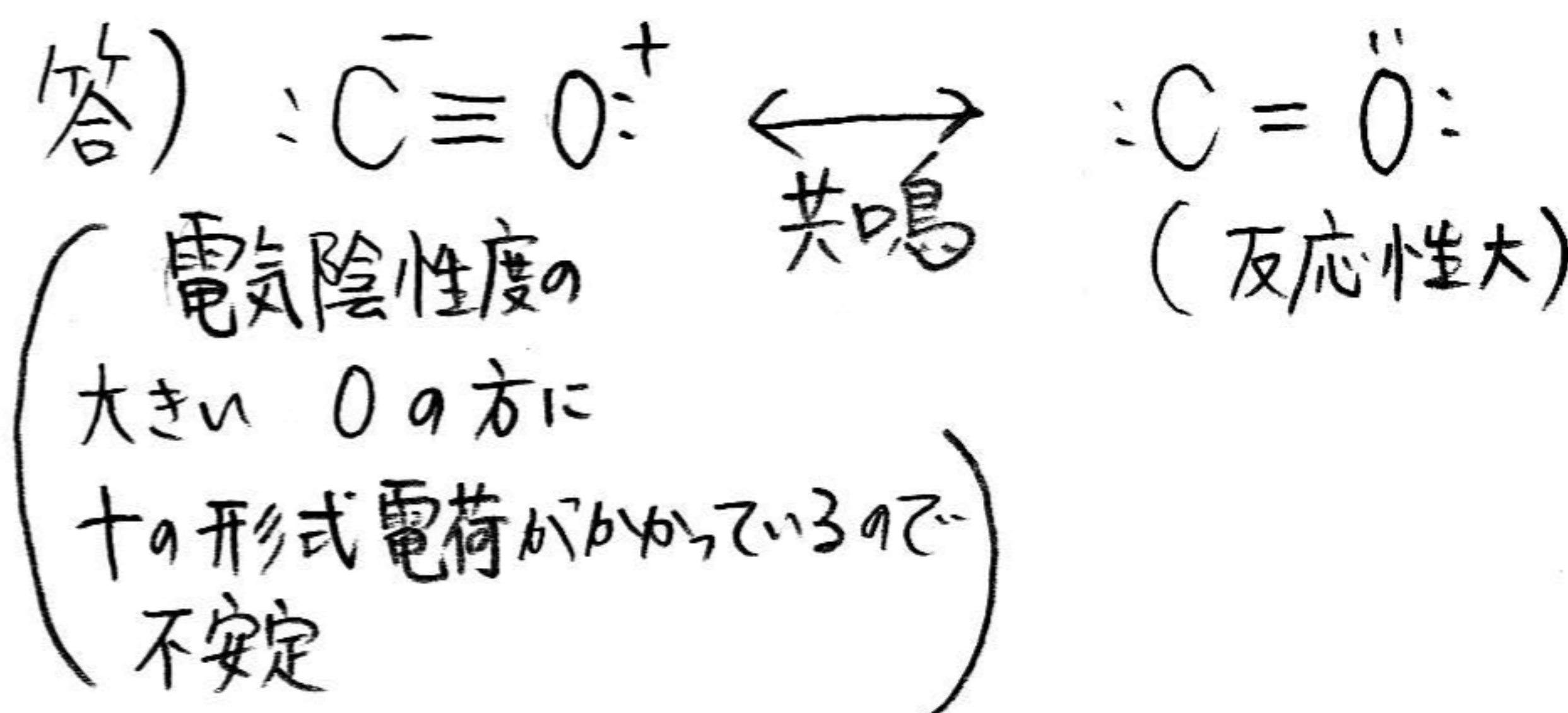
1°7°チド結合 (1°7°チド平面)



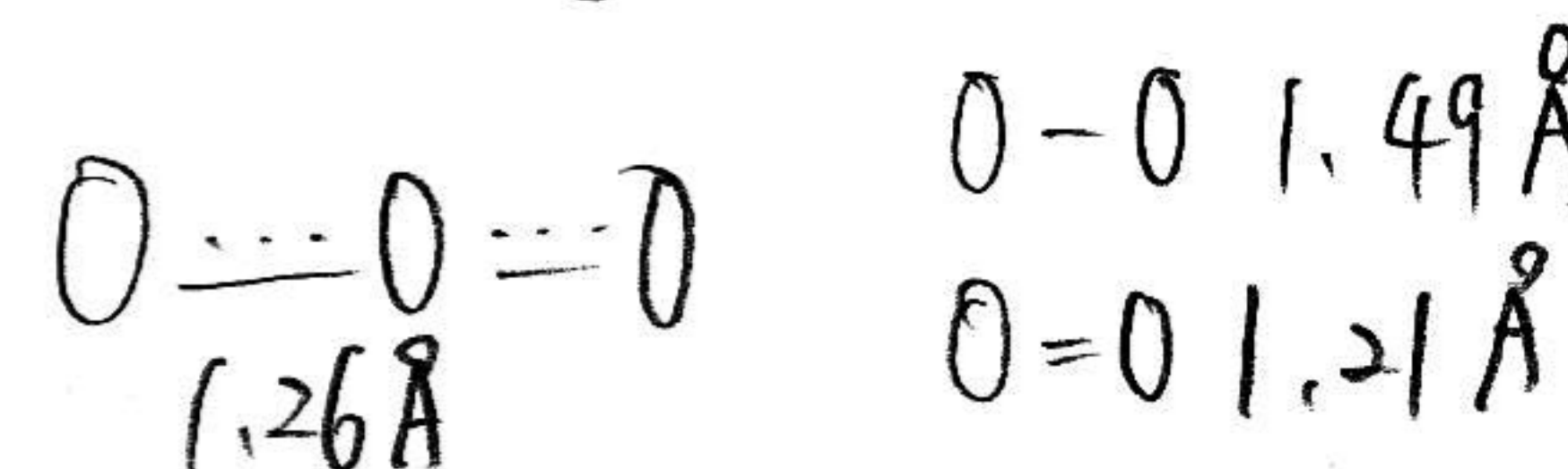
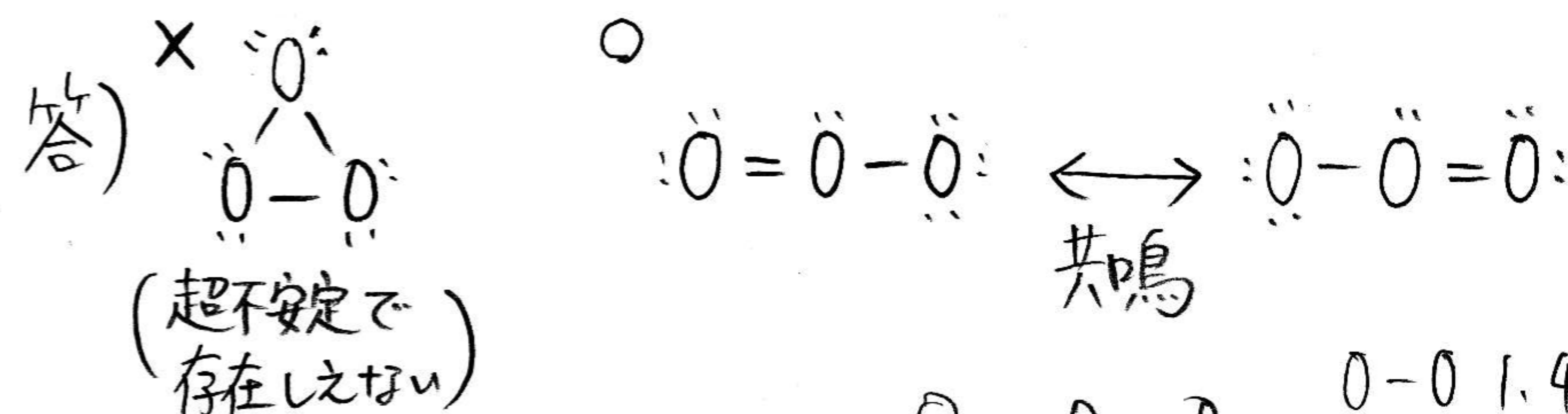
電気陰性度により移動

4. 問題

① 酸化炭素の Louis Structure を示せ。

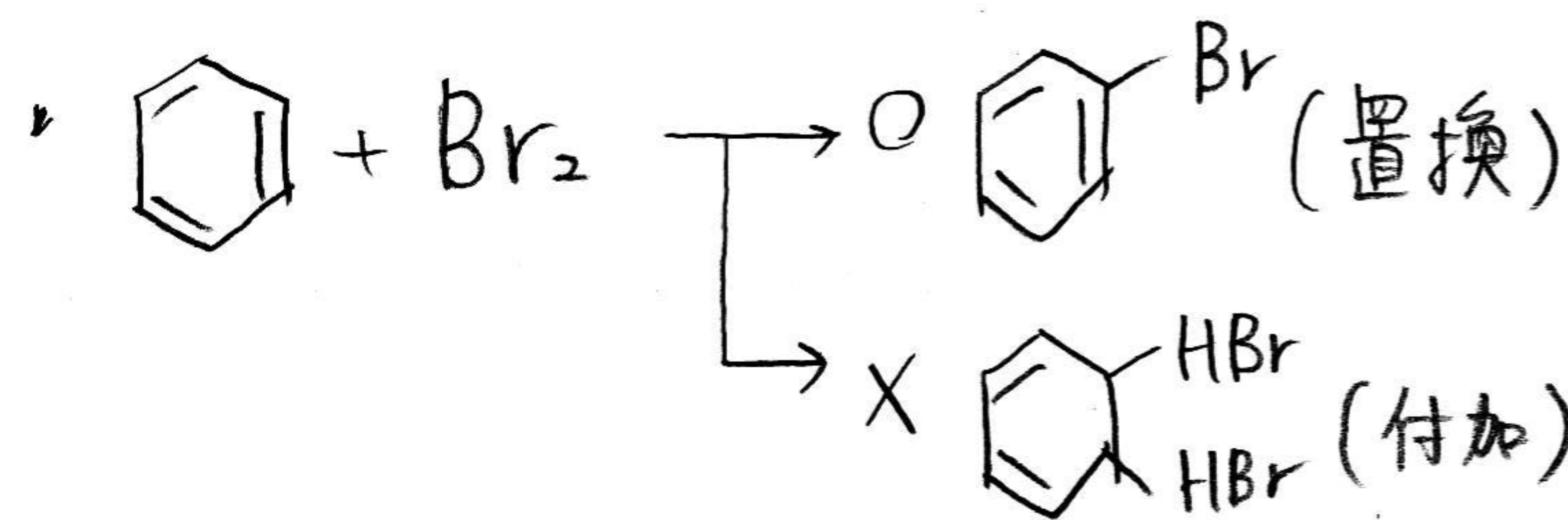


② オゾンの Louis Structure を示せ。

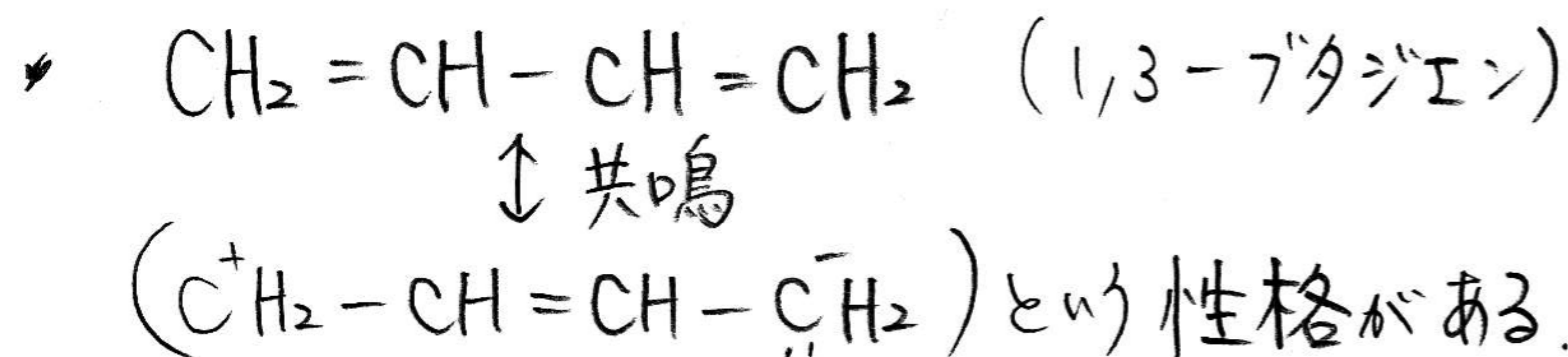


— 3 — < 共鳴 >

5. 有機物での共鳴

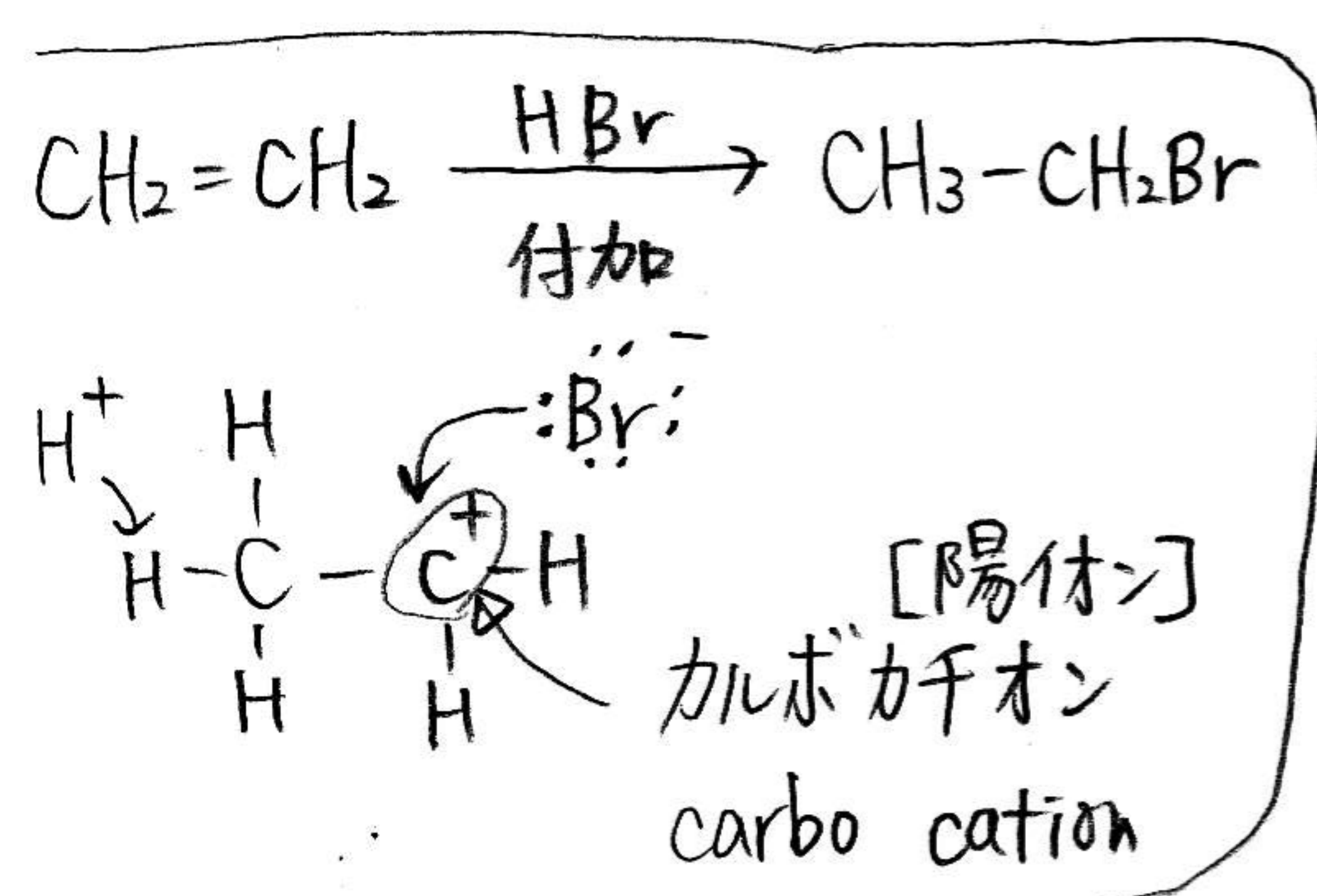


・ 共鳴している二重結合は低エネルギーで安定化しているため、切るためには高エネルギーが必要。
 ↳ 芳香族共鳴安定化



そのため CH2=CH-CH=CH2 の真ん中の C-C 結合は普通の C-C よりも短い。

ちなみに



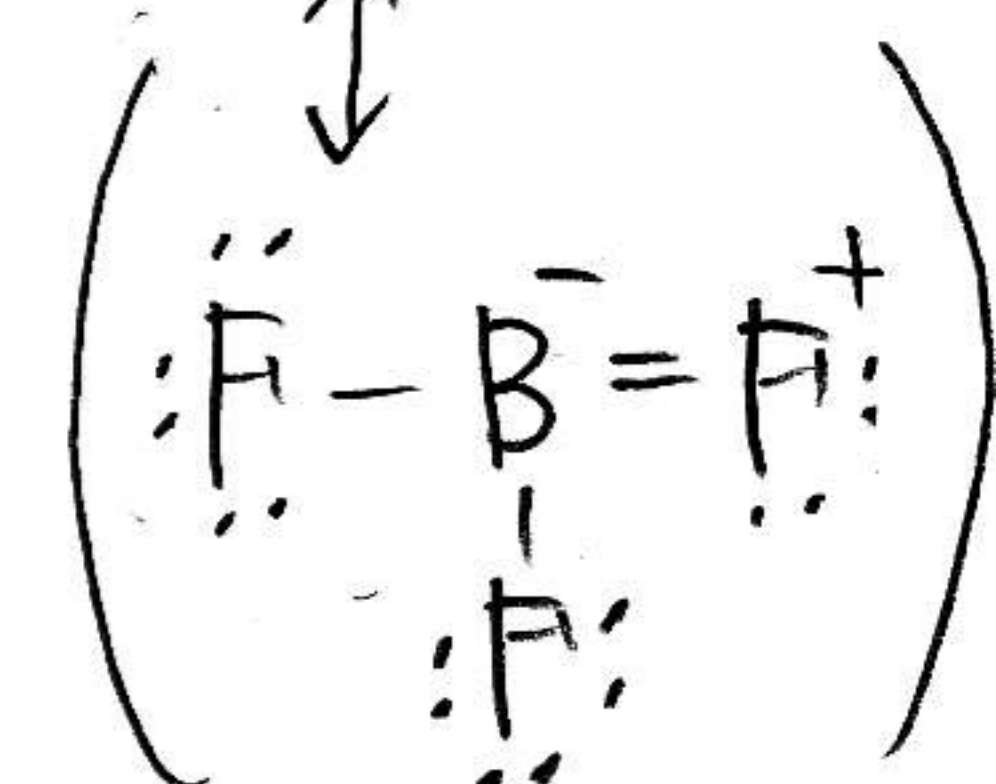
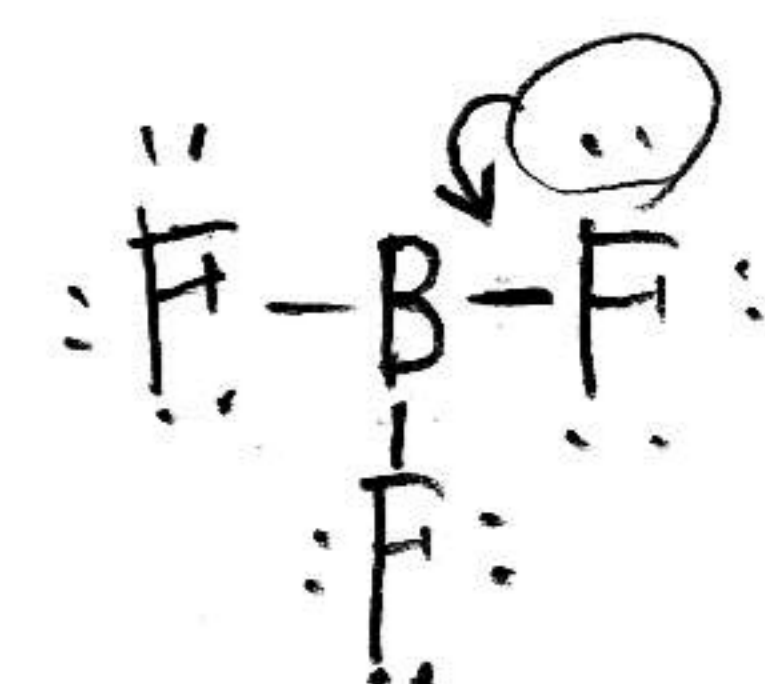
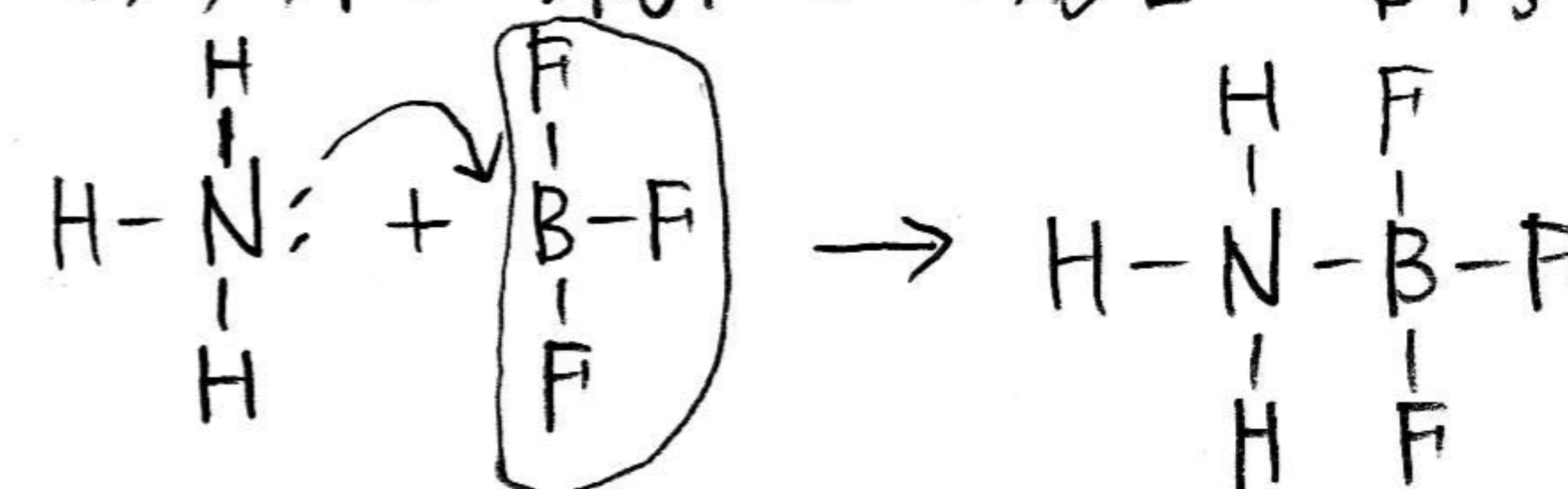
(17)

— 4. 分子の形 —

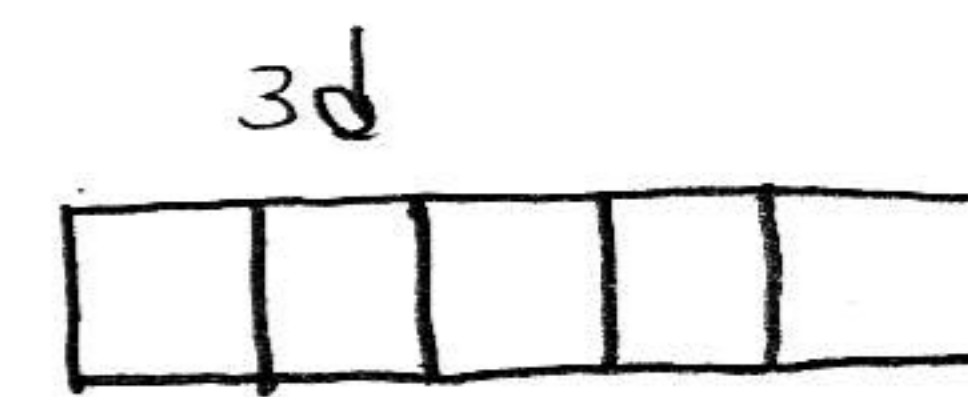
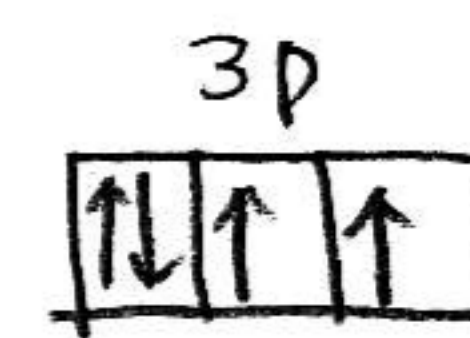
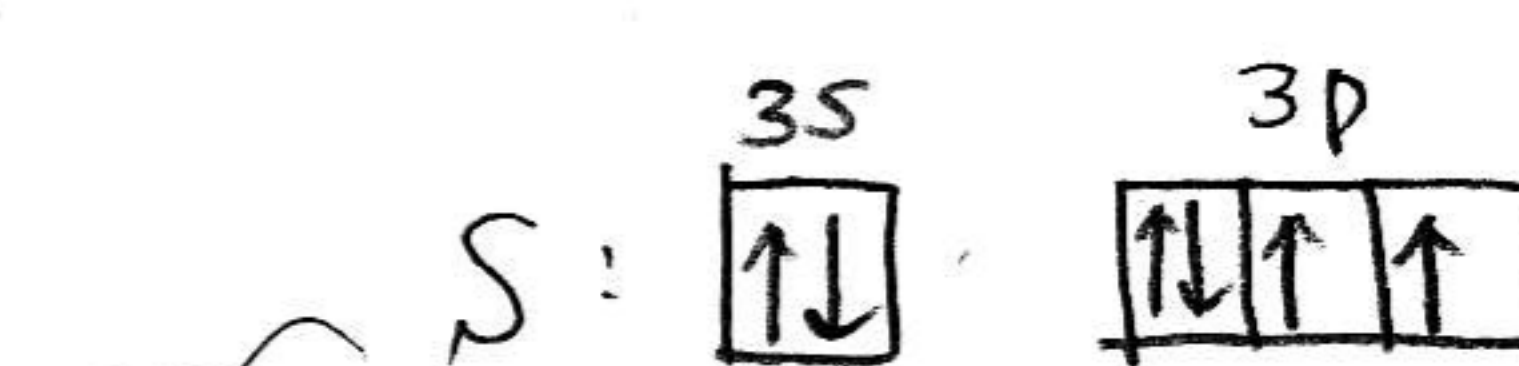
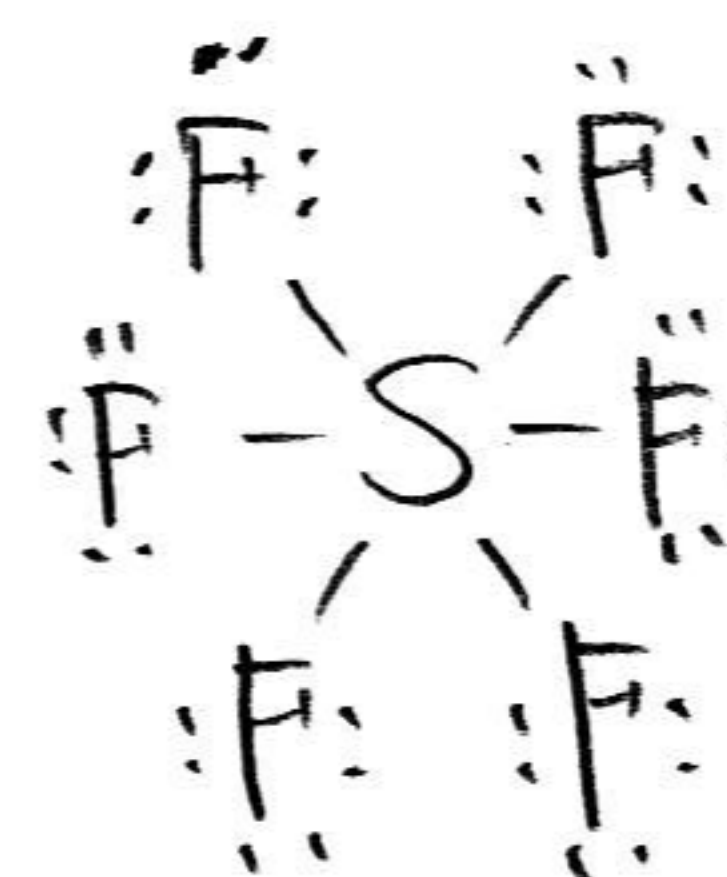
< オクテット >

1. オクテット則の例外

① オクテットに満たない場合: BF3

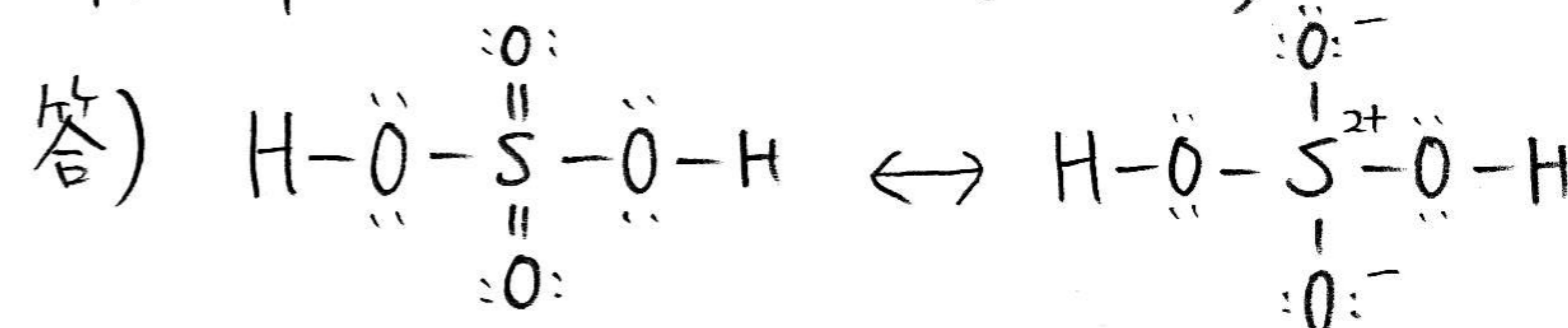


② オクテットを起える場合: SF6
 (第3周期以降の元素)



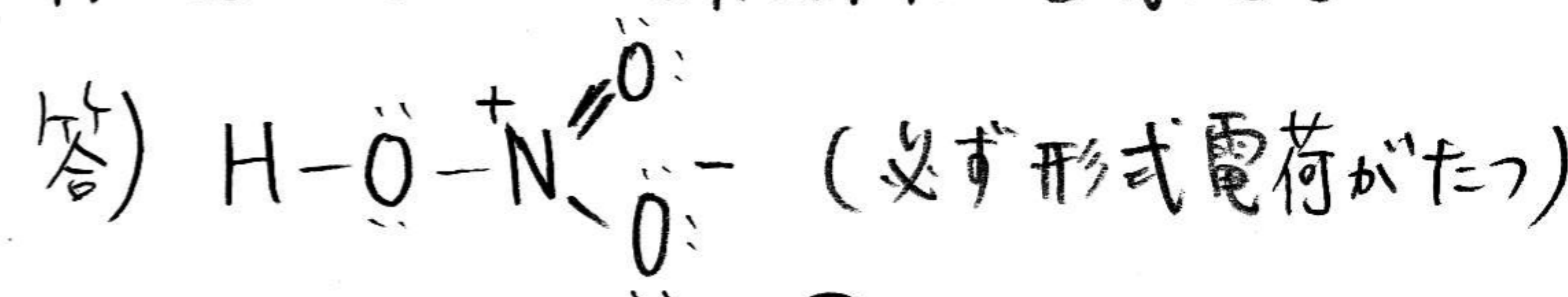
2. 問題

① H2SO4 の Lewis Structure (構造式) を示せ。



※なるべく形式電荷がたたないようにする。

② HNO3 の Lewis Structure を示せ。



(18)

4.

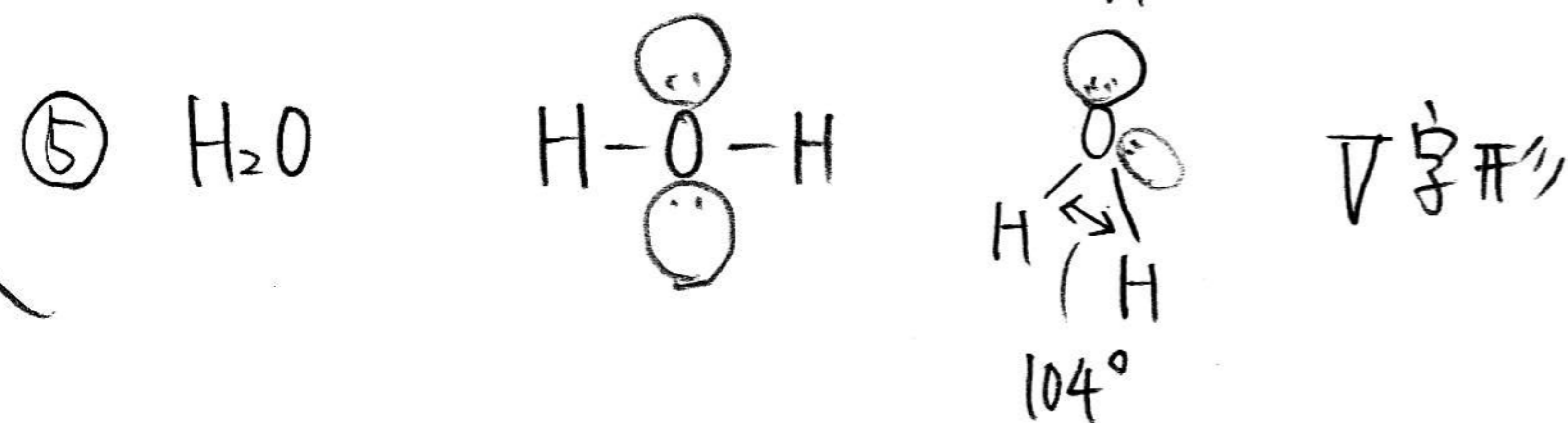
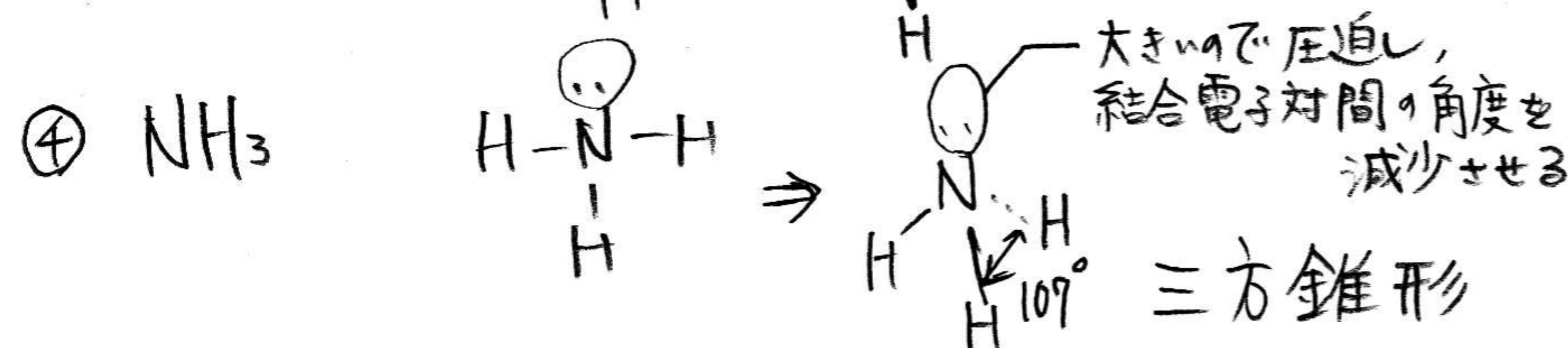
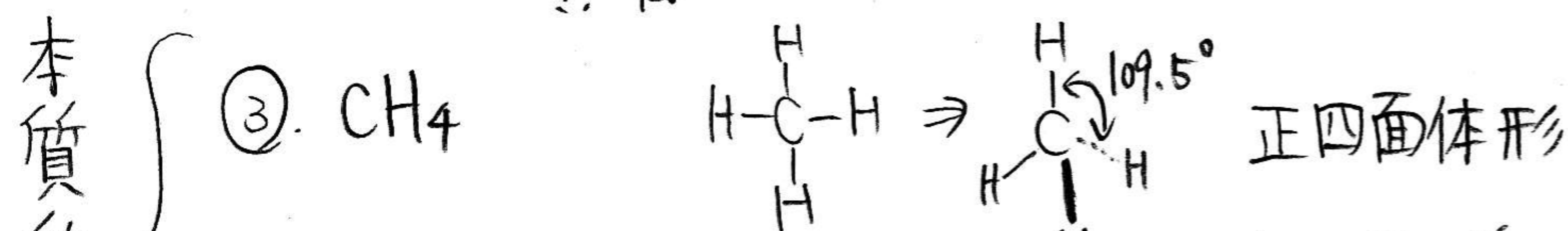
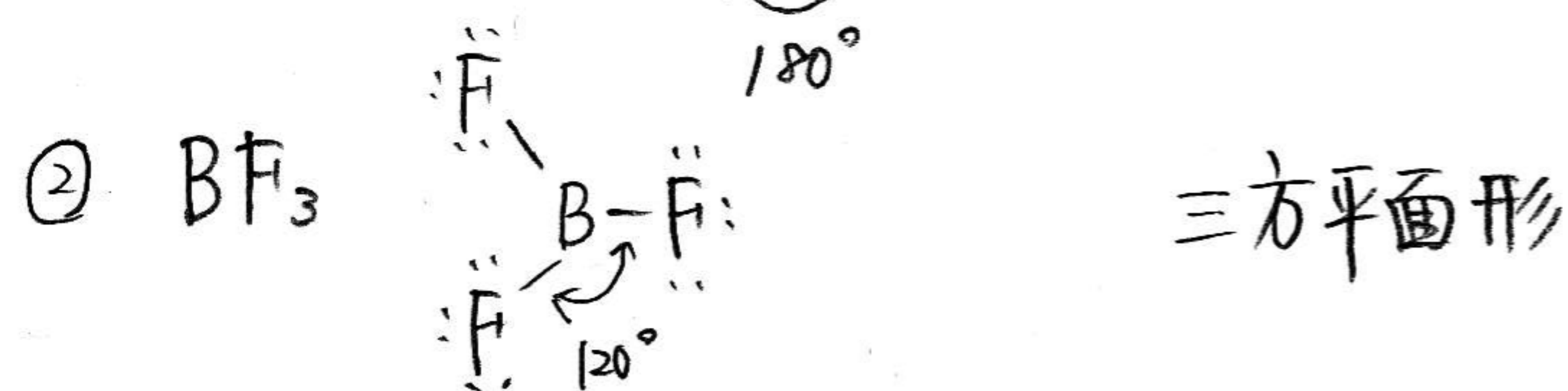
< 分子の立体構造 >

1. VSEPR モデル (Valence Shell Electron Pair Repulsion model)

原子価殻電子対反発モデル

- ある原子の周囲の電子対の配置は、反発が最小になるようになっている。
- それによって分子の立体構造が決定される。
- 単・二重・三重結合は区別しない。

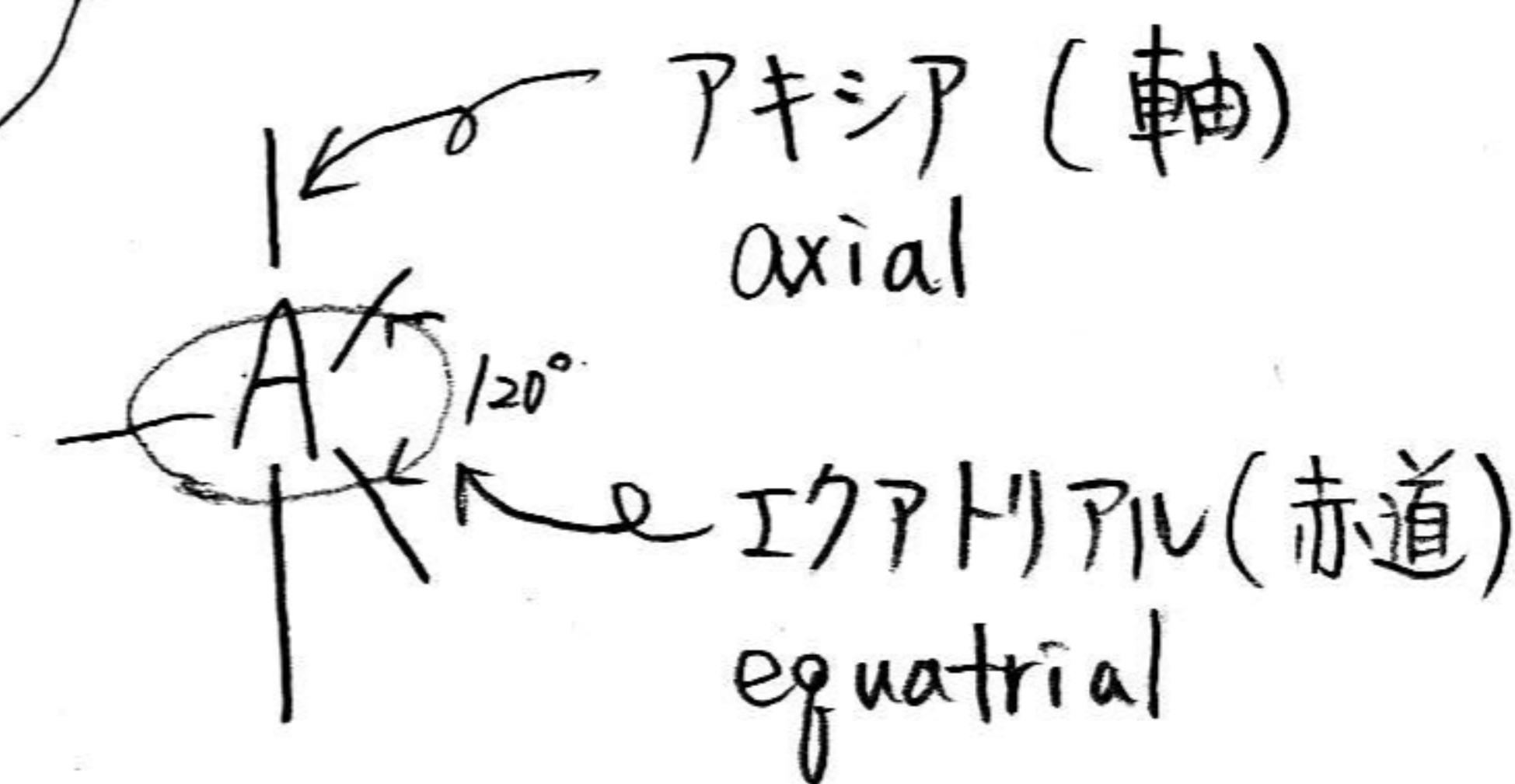
2. 例 ① BeCl_2 $\text{:Cl}-\text{Be}-\text{Cl:}$ 直線形



本質的には同じ構造

3. 複雑な例

① AX_5 の形



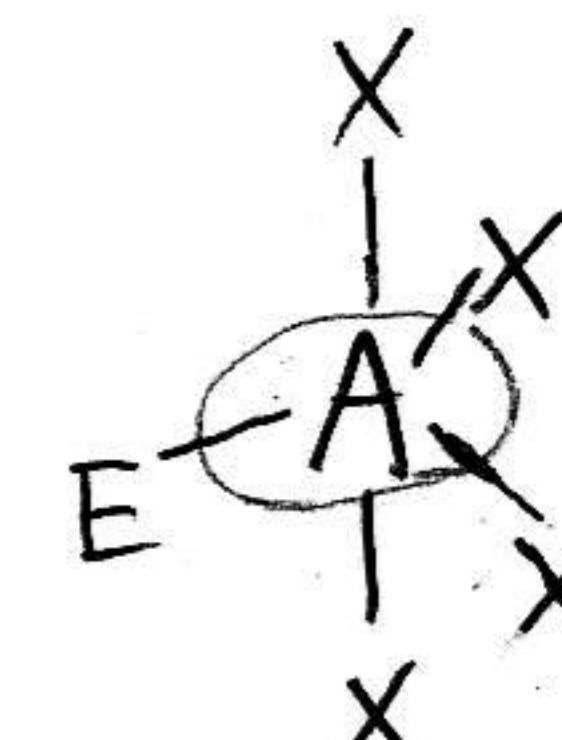
* イクアトリアルの方が 90° で隣接する電子対が少ないことになるので、非共有電子対はイクアトリアル部分に入りやすい。

° AX_5



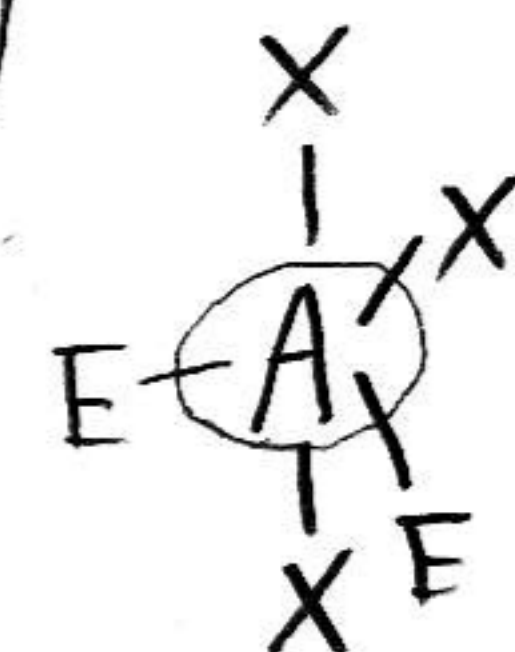
三方両錐形

° AX_4E



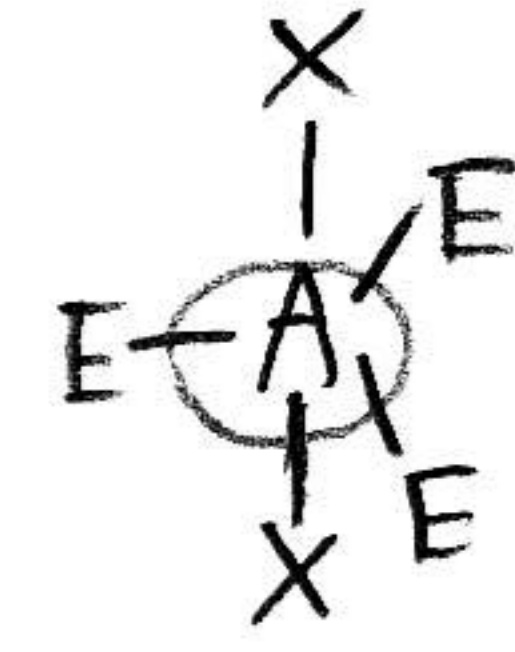
シーソー形

° AX_3E_2



T字形

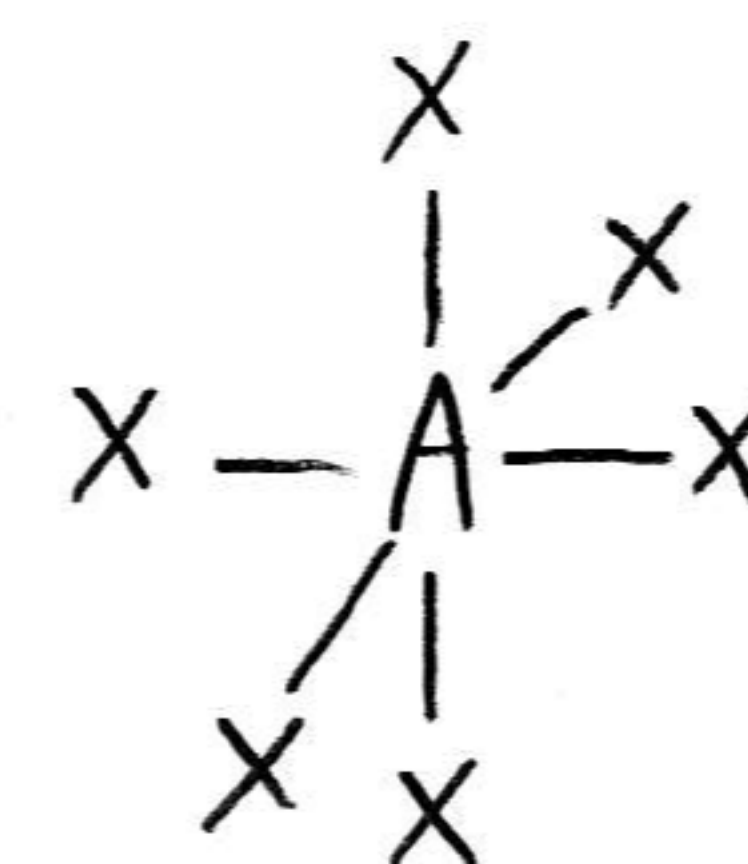
° AX_2E_3



直線形

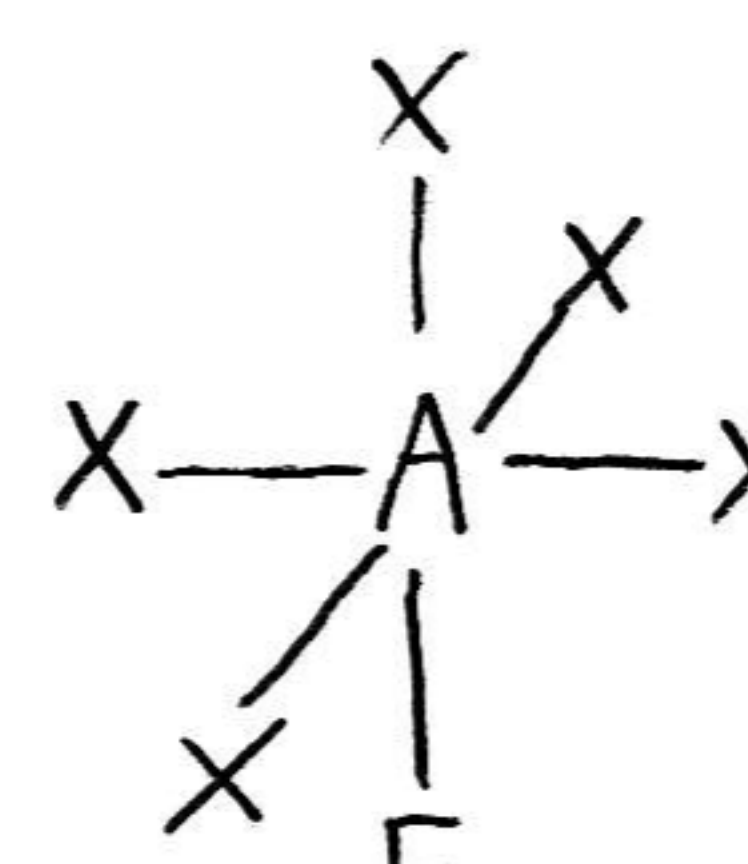
②

° AX_6



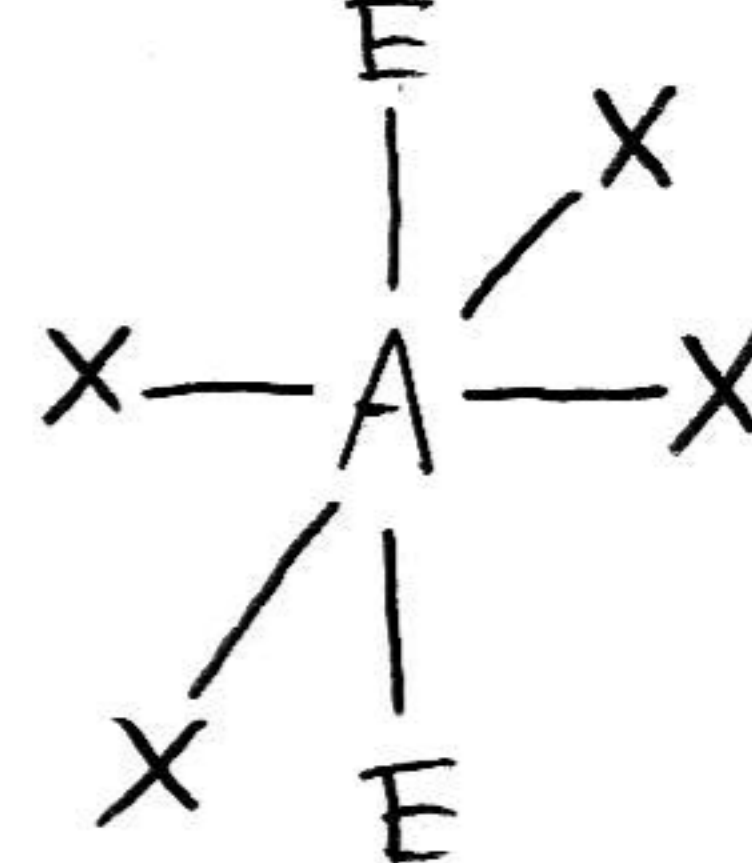
正八面体形

° AX_5E

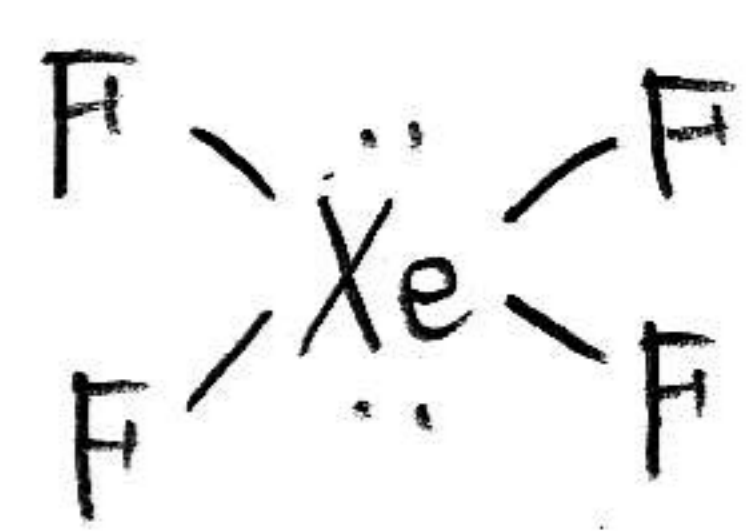


四方錐形

° AX_4E_2 (XeF_4 [1962年合成=成功])



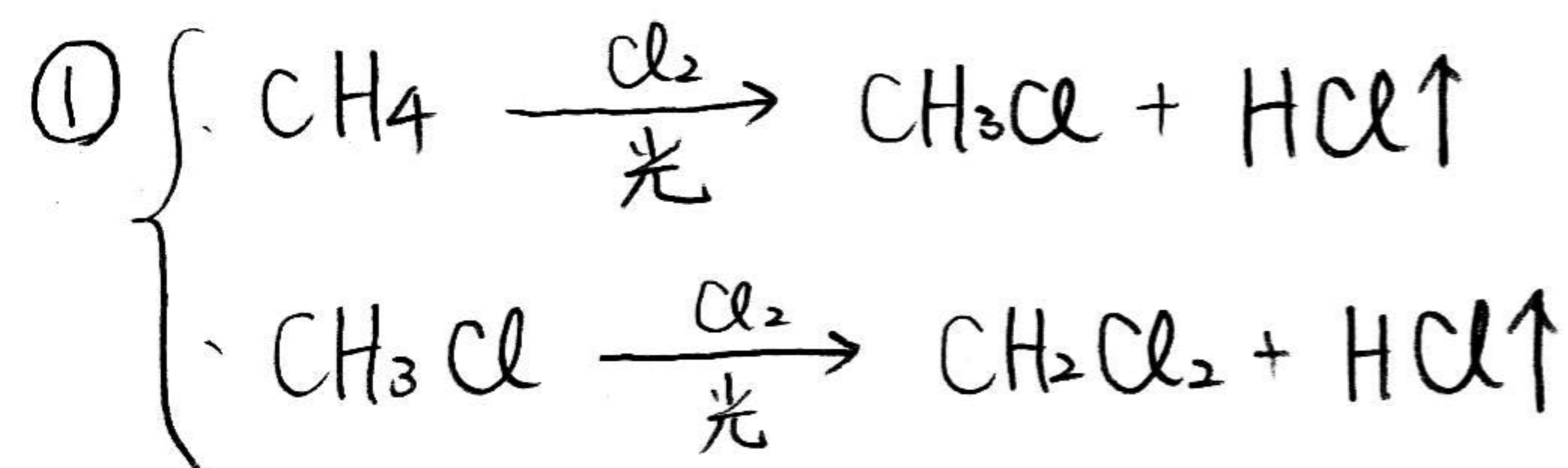
正方形形



4. <分子の立体構造>

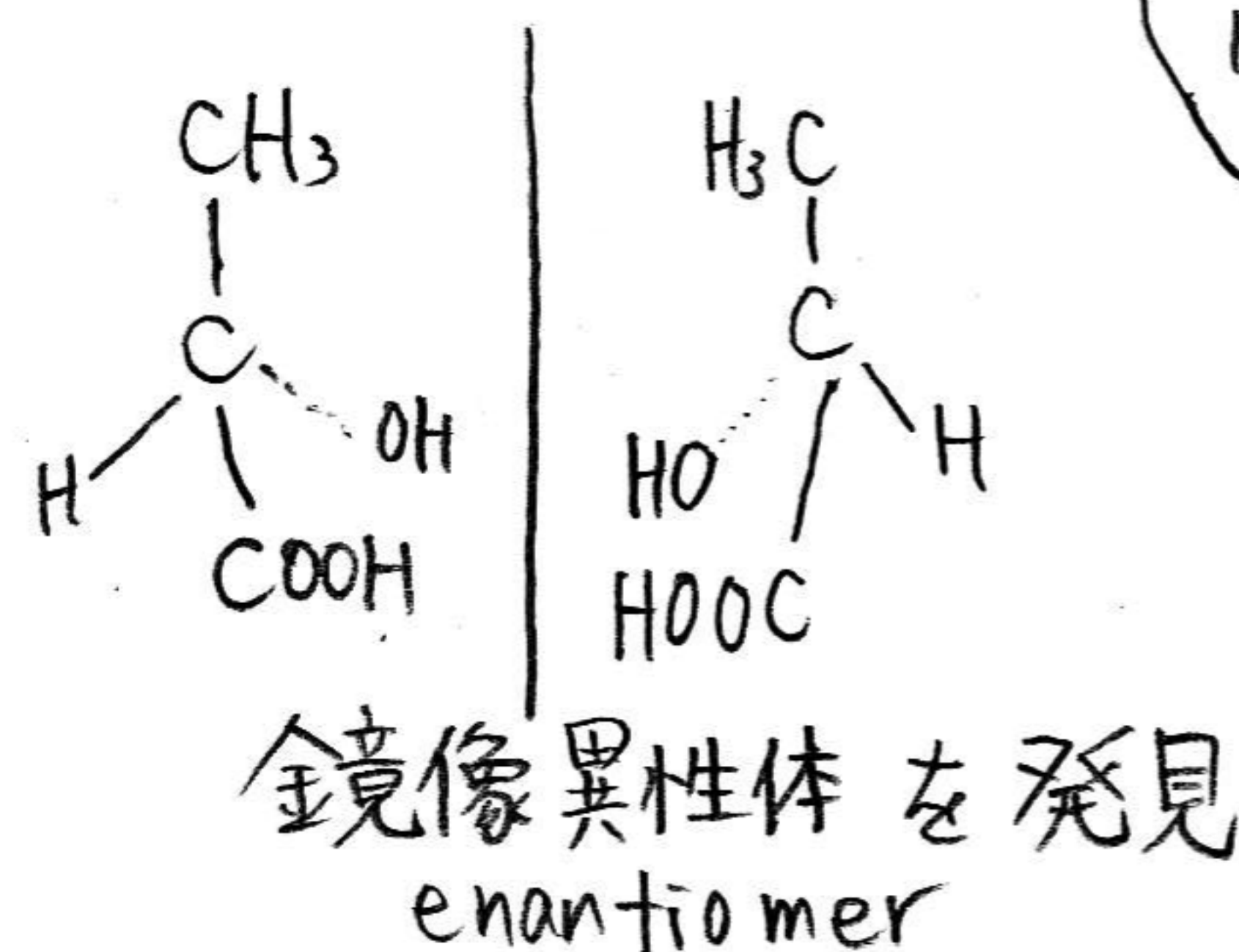
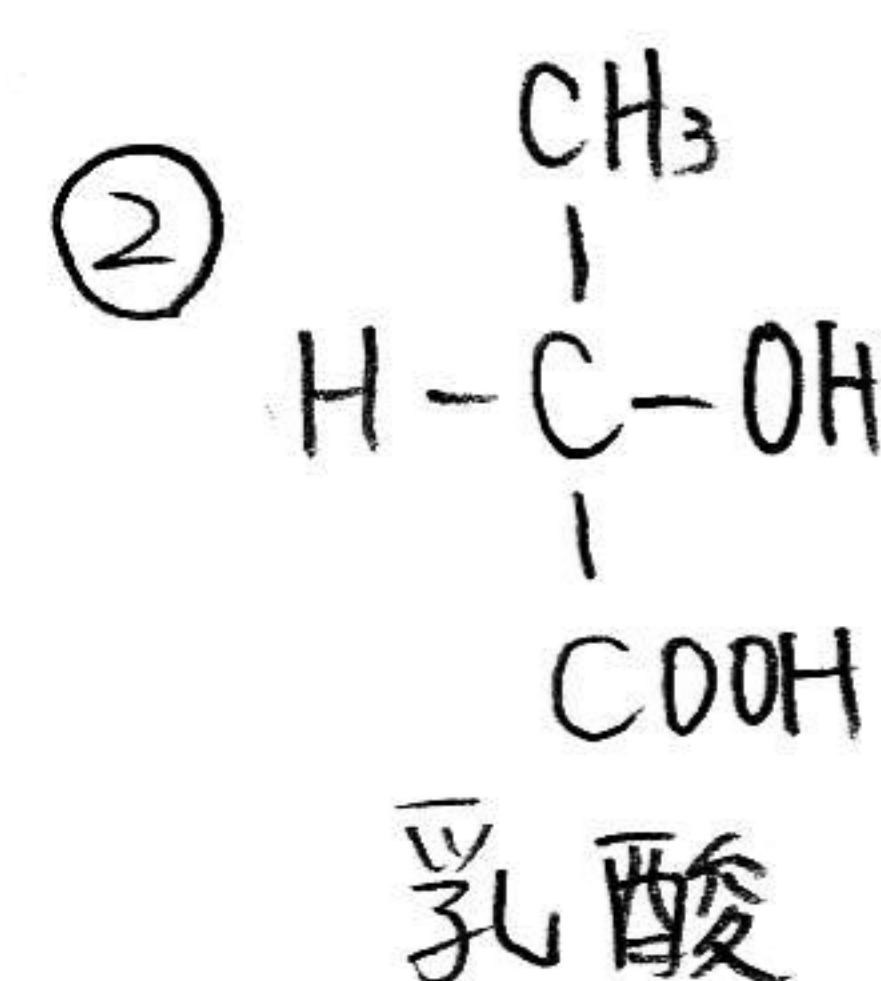
4. CH₄の立体構造をめぐる歴史

なぜCH₄ (炭素の飽和化合物) は正四面体といえるのか



↳ CH₃Cl, CH₂Cl₂に異性体が存在しないので

考えられるのは正四面体構造のみ (正四面体なら
H-C-ClとH-C-Hが2種類あるはず)



③ [1874] Van't Hoff (1852-1911) } ... 正四面体仮説を
Le Bal (1847-1930) } 提唱



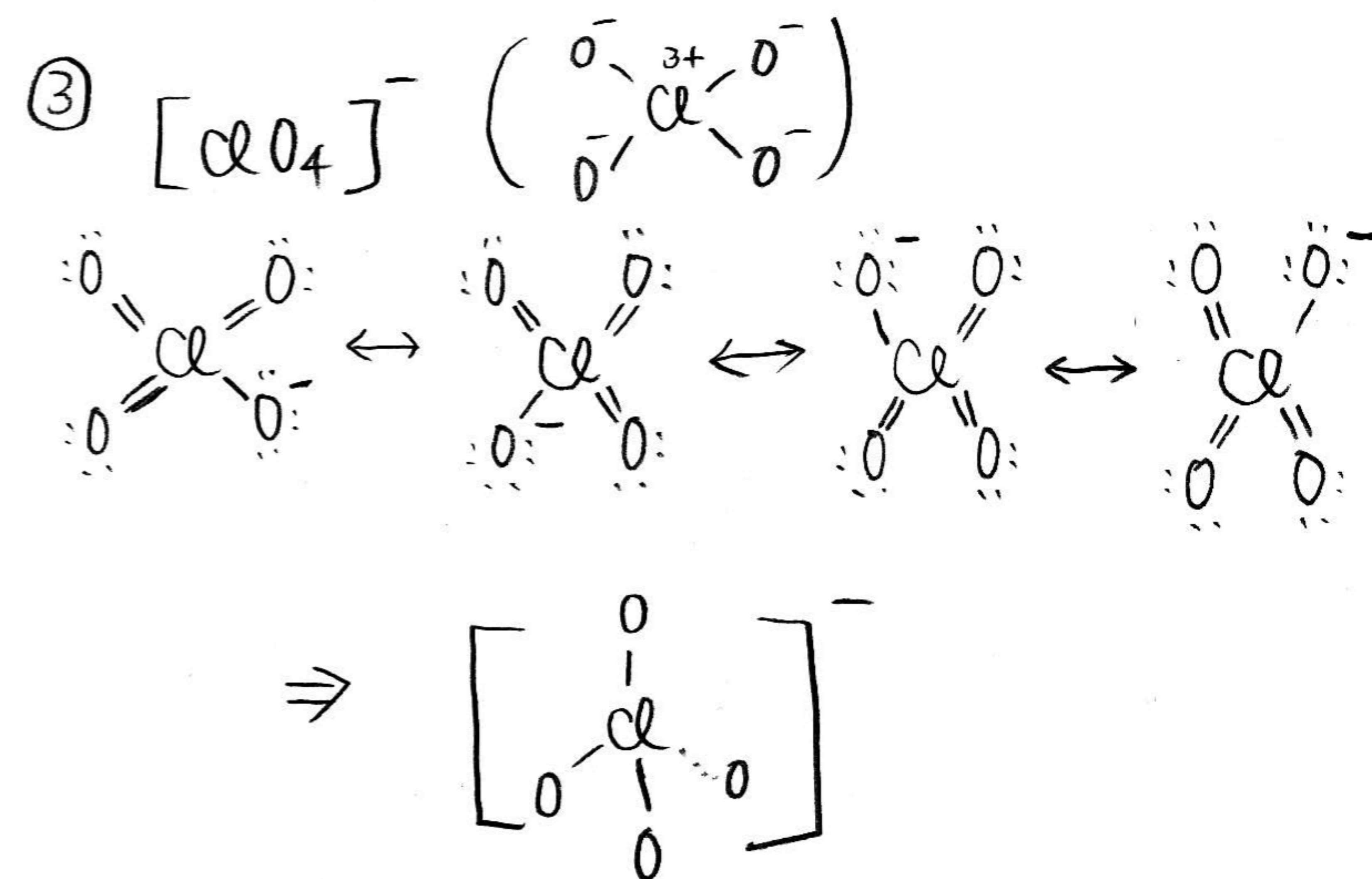
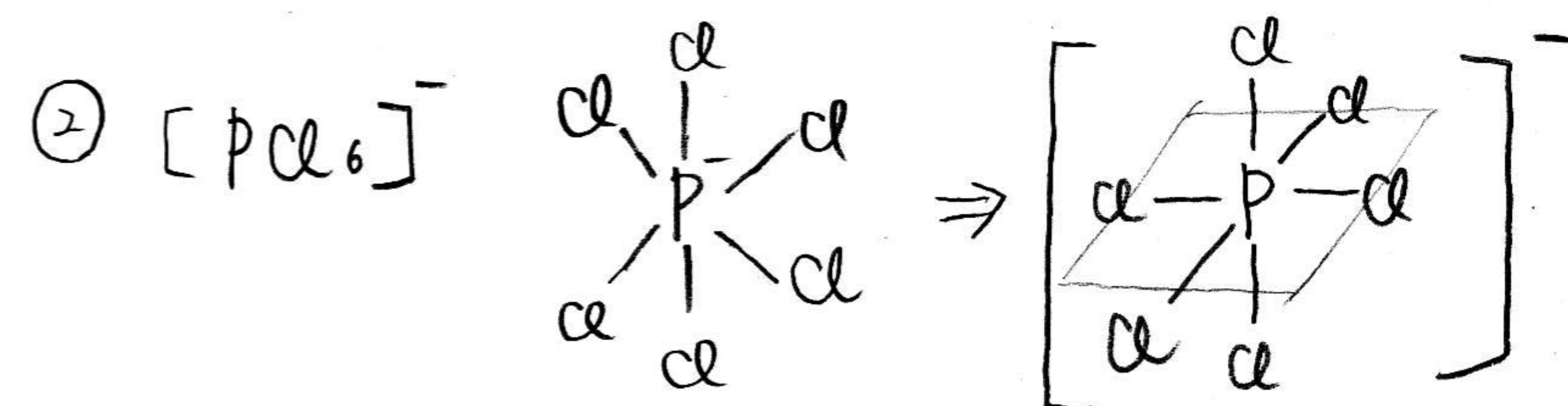
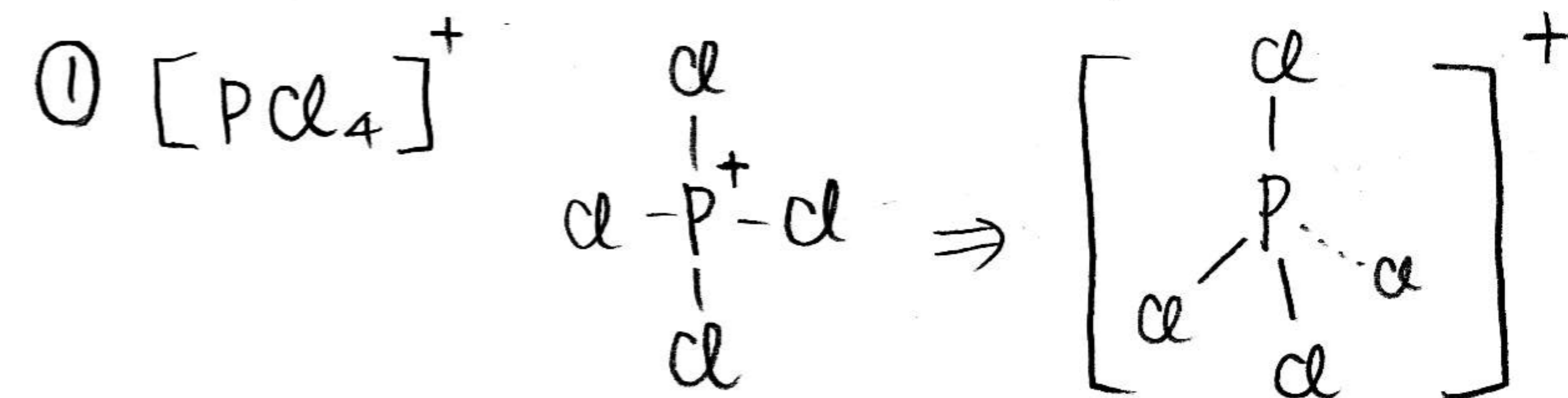
※ X線の歴史

・レントゲン ... X線を見出し [1895]
Röntgen

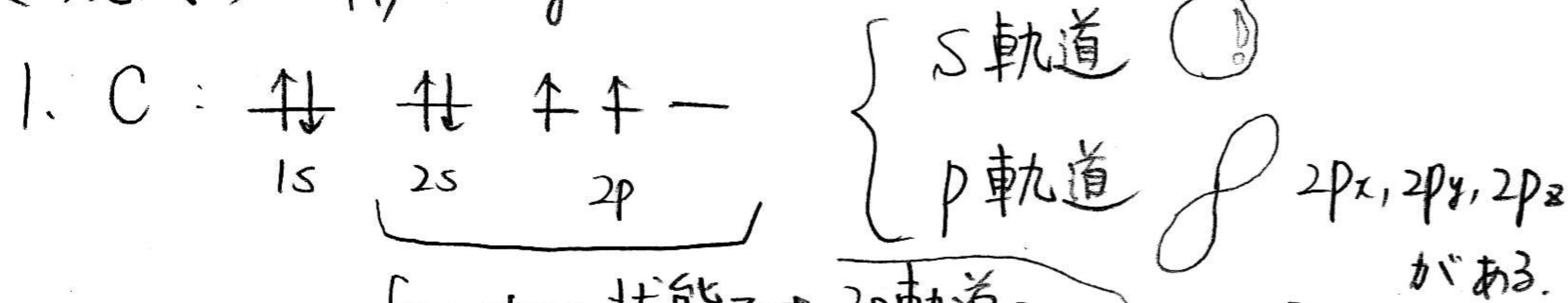
・ラウエ (Laue) ... X線の回折を見出し [1912]

・ブラッグ (Bragg) ... NaClをX線結晶解析 [1913]

5. 問題 (VSEPRモデルを使って立体構造を示せ)

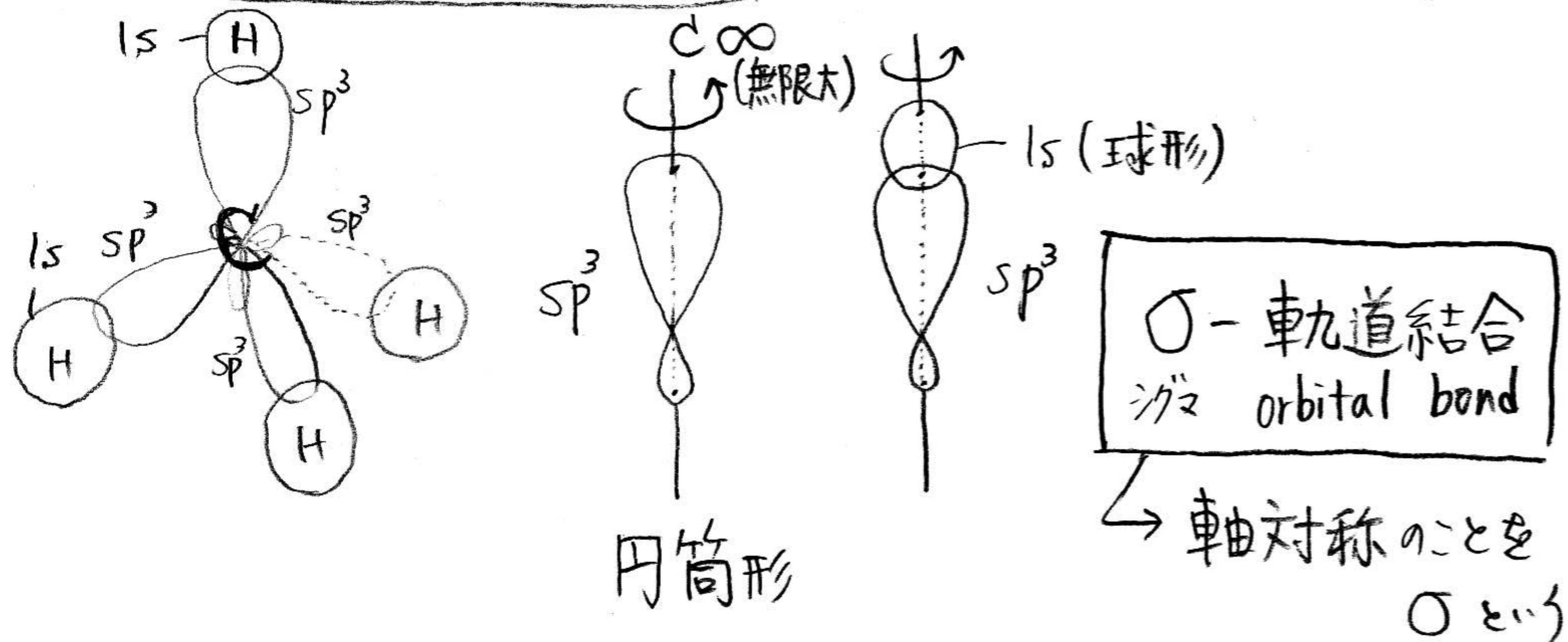
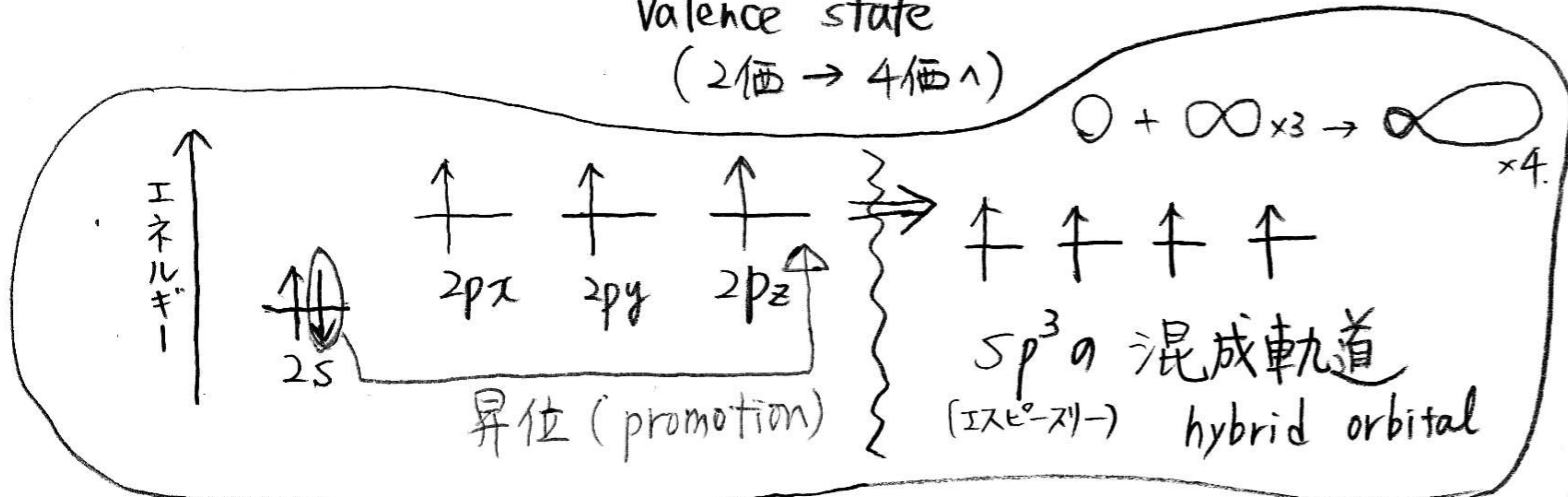


< 混成 > Hybridization

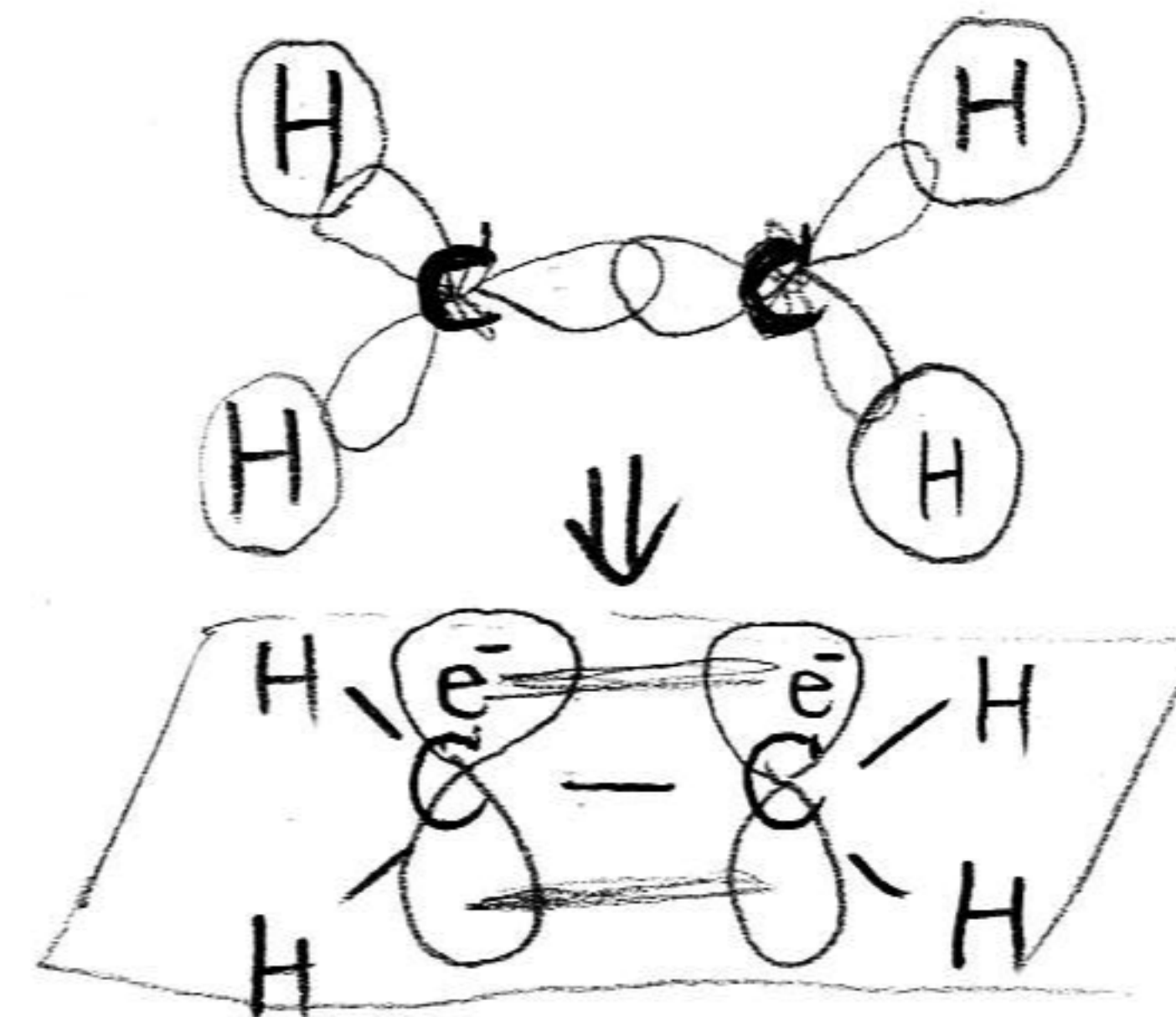
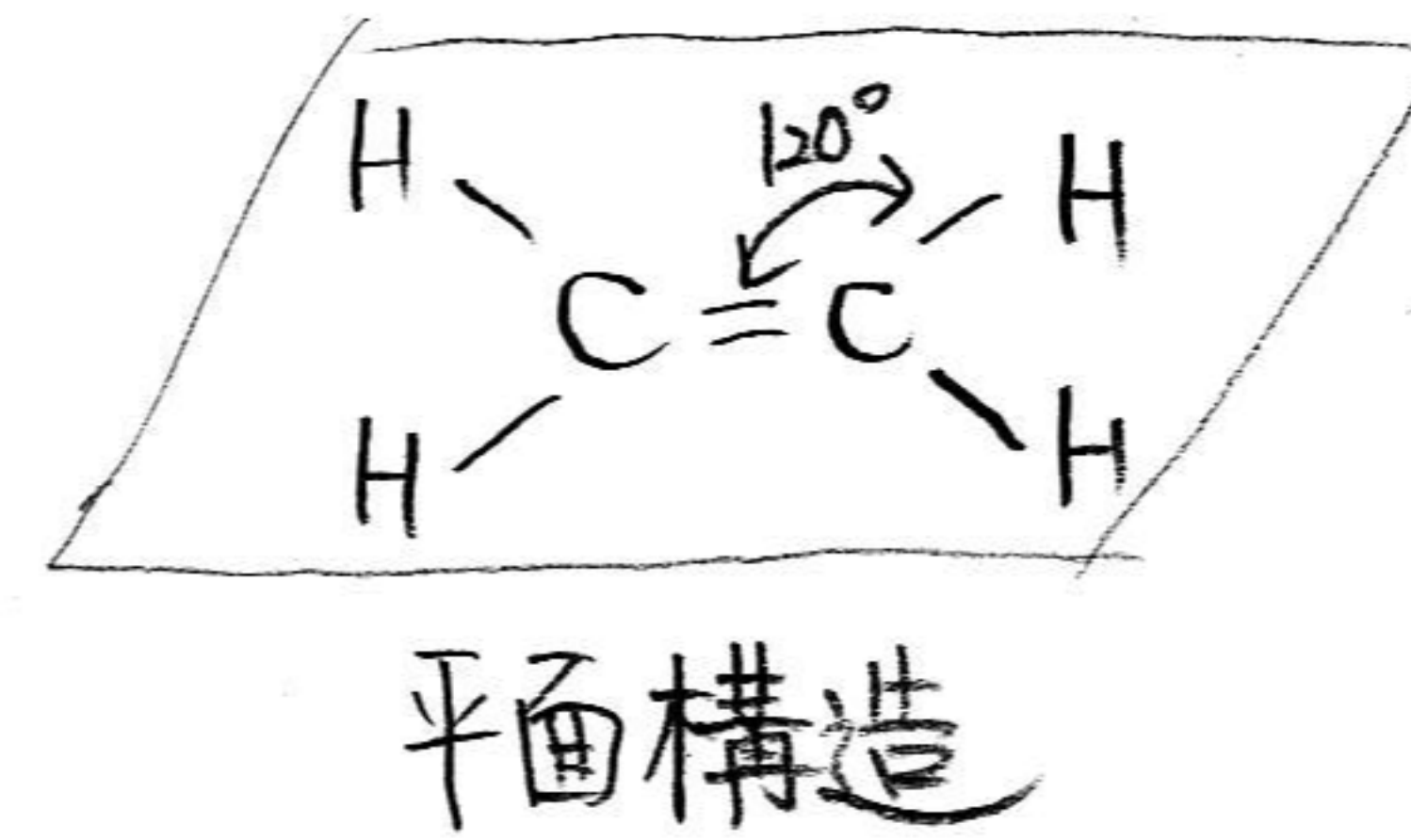


- free atom 状態では 2p 軌道の 2つしか活性でない (2価の状態).
- ではなぜ CH₄ のように 4価になるのか?

化合物をなすとき, 原子価状態が異なる.
valence state
(2価 → 4価)

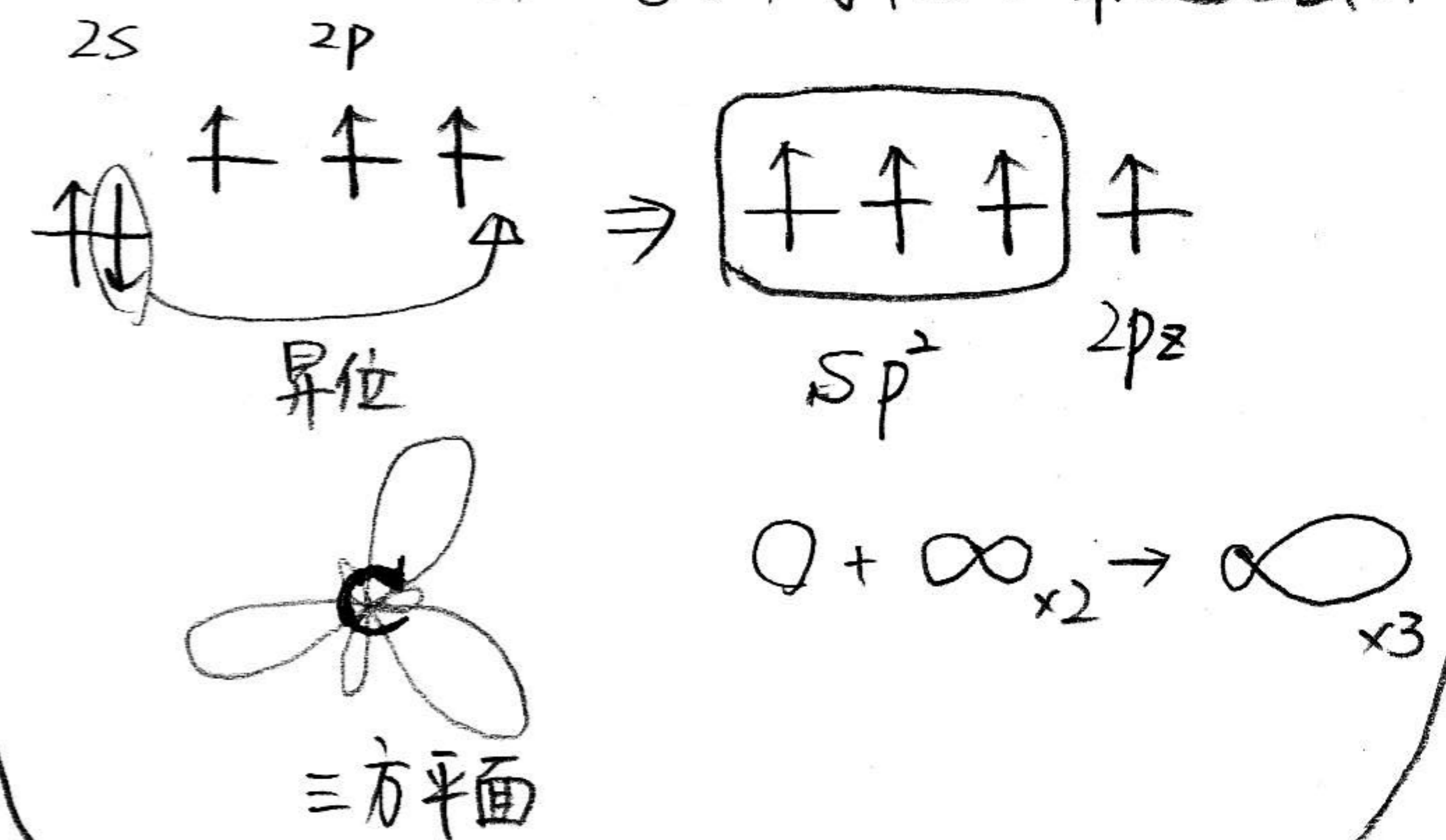


2. エチレンにおける混成



残った 2p_z 軌道同士が,
平面と垂直になってお互いに π 結合を作る。

正三角形の頂点に向かって
3つの等価な軌道を出した。

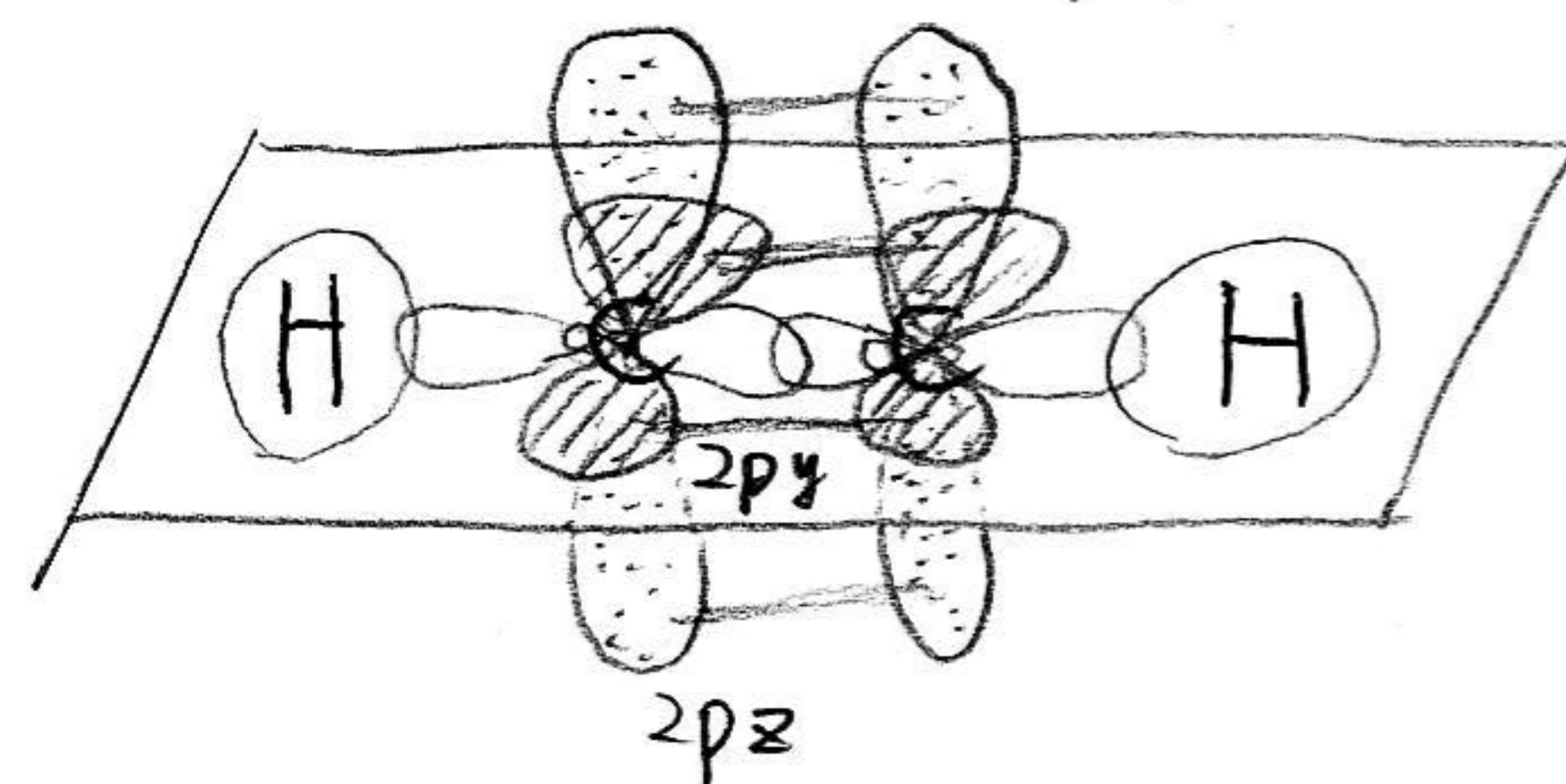
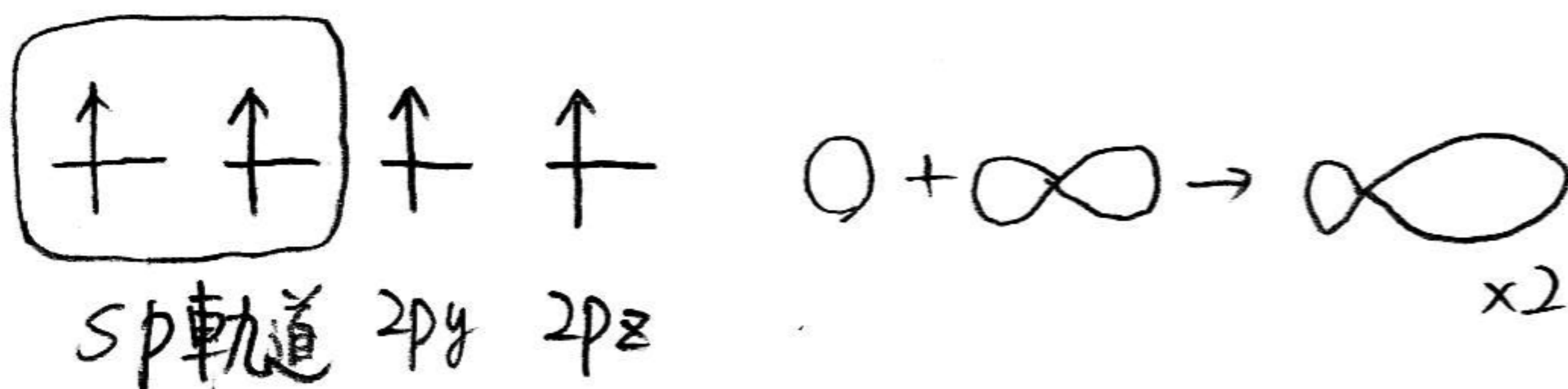


切りやすく, 化学反応に関与しやすい。
可視光を吸収するので発色する。

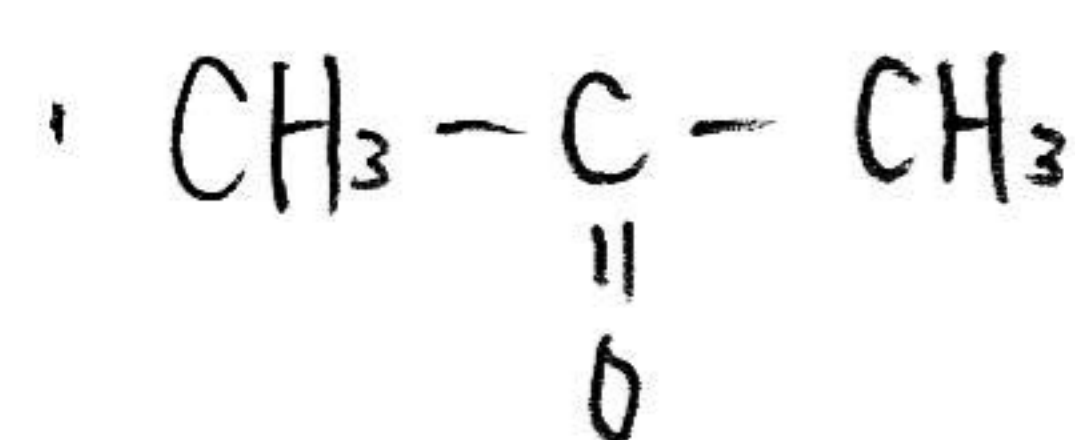
— 4. — < 混成 >

3. π 結合の例

・ アセチレン



残った $2p_y$ と $2p_z$ 同士が
 π 結合を作る。



アセトン



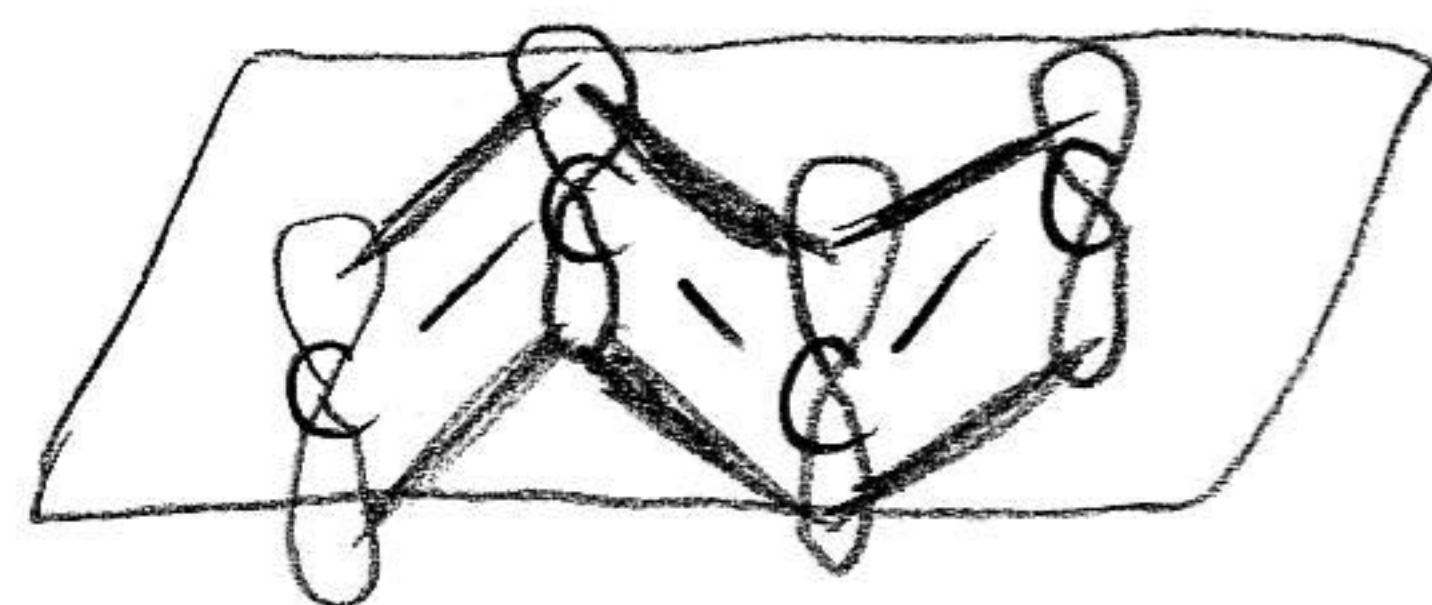
アゾ基

も π 結合あり。

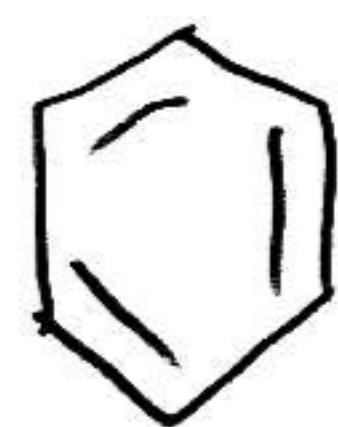
— 結合を切るのに必要なエネルギー

| | | 結合長(Å) | 結合角 | 結合エネルギー (kcal mol ⁻¹) | |
|-----|--------|--------|--------|-----------------------------------|---------------------------|
| C-C | sp^3 | 1.54 | 109.5° | 83 | |
| C=C | sp^2 | 1.34 | 120° | 145 | ↓ 63 kcal/mol π 結合 と同じ |
| C≡C | sp | 1.21 | 180° | 198 | ↓ 63 kcal/mol π 結合 |

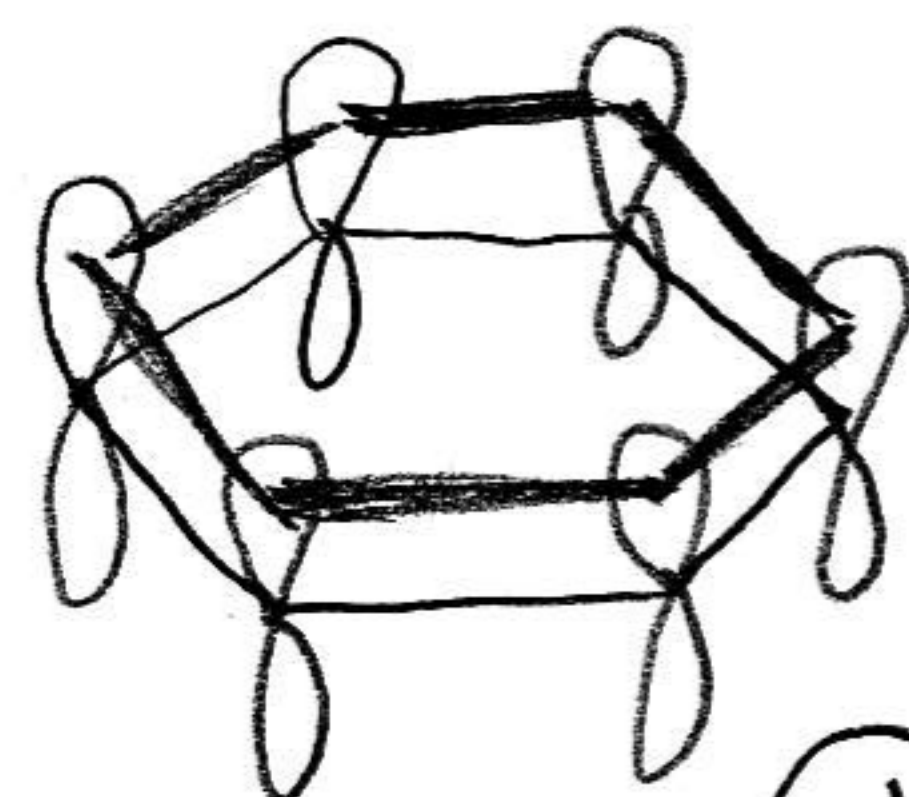
4. 混成軌道が共鳴を生んでいる。



★ 電子の非局在化
delocalize



ベンゼン



(25)

最後に…… ・ 自分のノートをまとめ直したもので、
分からな場所等があったら質問に
ください。

・ テストは、「分子の存在はなぜ分かったのか」
「構造式 (Lewis Structure) を書け」
「共鳴や混成を説明せよ」等が出る
可能性が高いとのこと。

・ 他クワのシケアリは発見できませんでした。
もし見つかったら、みんなで共有しよう♪

(26)