

## 0. はじめに

ここでは、Terms That You Should Know (2010)に基づいて内容をまとめる形で作成してみた。講義資料そのままになるようなものなど、省略しているものもあるのでご了承ください。図なども全ては入れきれないので講義資料を用意して見ることをお勧めする。間違いがあったときには温かい目で見てください。

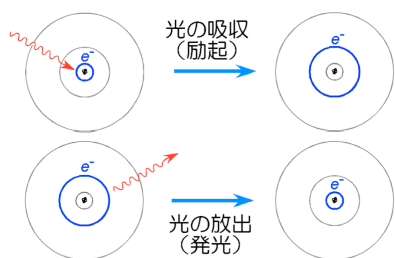
試験は記述式 4 題、過去問は出回っていないらしい。いつかの授業の最中に「過去にこれを試験にしたが…」といていた問題があったが、「フェノールフタレインは塩基性で何故赤く着色するか？」という趣旨だった。答えは簡潔にいうと「長い $\pi$ 電子の共役系ができるから」だそうだ。

## 1. 原子の構造 <原子と電子・元素の周期律>

□ 「Bohr (ボーア) の水素原子モデル」とはどのようなモデルか？

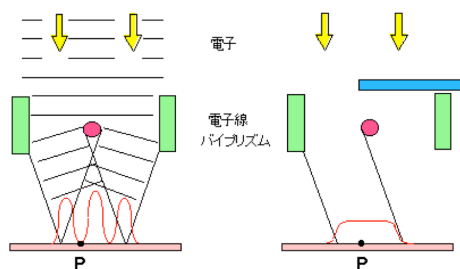
水素原子には定常的な円軌道が存在し、円軌道の半径はとびとびのある決まった値しかとれない、としたモデル。このことを円軌道の半径が「量子化されている」ともいう (後述)

□ Bohr モデルと原子スペクトルの関係は？



Bohr モデルでは、ある軌道から他の軌道に電子が遷移する際に、そのエネルギー差に相当する光を吸収・放出する。一方で Balmer (バルマー) は水素原子の発光スペクトルの振動数には規則性があることを発見し、Balmer の式を導いたが、その式の係数が Bohr の原子モデルから理論的に求まることが分かった。

□ 「電子が波動性を示す」とは？ それはどのような実験で明らかになったか？



ダブルスリットの実験で電子の「**パイブリズムの左を通った状態**」と「**パイブリズムの右を通った状態**」の重ね合わせで干渉が起き、二つの状態が干渉して強め合った場所には、より多数の電子が観察される。

それにより「電子の**状態は波**として表現」され、「その**波**は電子の**存在確率**と結びついている」ということ。

□ 原子軌道 (原子内の電子の波動関数) の形や節の位置を決めているのは何か？ 1s, 2s, 2p 軌道はどのような特徴を持っているか？

原子軌道は 3 次元の定在波であり、その形を決めているのは、核を中心とする 3 次元の対称性である。3 次元の定在波を扱うための座標系は**極座標系**( $r, \theta, \phi$ )であり、それぞれの座標上に何個の

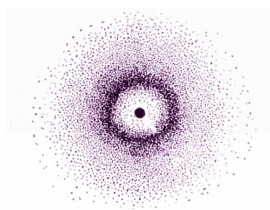
節が存在するかによって波動関数の形が決まる。

1s 軌道は動径方向に 1 つ ( $r=\infty$ )、2s 軌道は動径方向に 2 つ、2p 軌道は動径方向・角度方向に 1 つずつの節を持つ (波動関数の形と作り方は第 2 回の講義資料を参照)

□ 「量子化されている」とはどういうことか？

古典力学ではあらゆる値を取る筈の物理量に、**とびとびの値しか許されない**こと。Bohr の水素原子モデルがその例である。その他、分子の振動運動、回転運動も量子化されている。

□ Orbital (量子論的軌道) とはどのような概念か？ Orbit (古典的軌道) とはどう違うのか？



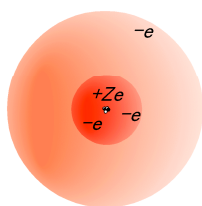
電子は粒子と波動の二重性を持ち、古典力学のように特定の軌道を運動しているわけではない。その代わりに電子の状態は波動関数によって表されることが示された。波動関数からはある位置における**電子の存在確率**を計算することができる。すなわち Orbital は原子核の周囲の電子の確率分布を表すものであり、「原子は電子の確率分布の波をまとった原子核である」といえる。逆に言えば、電子がいつ、どこに存在して、どのような軌道で運動しているかは、全く分からないのである。

一方で Orbit では、電子は原子核の周りを古典力学に従ってある軌跡を描いて運動している粒子であり、古典力学によればこの軌跡 (軌道、orbit) が分かれば、電子のある時刻における位置を計算できると考えられていた。

□ 電子の存在確率と波動関数はどのような関係にあるか？

波動関数は電子の**存在確率密度**であり、波動関数の 2 乗の絶対値をある体積の範囲で積分すると、その体積中に 1 つの電子が存在する確率が計算される。全空間で積分するとその確率は 1 になり「全空間を探せば粒子は必ず何処かにいる」ということを示している。

□ 遮蔽効果とは？ 有効核電荷とは？



$n$  (すべての節の数) が大きい外側の軌道の電子にとって、より  $n$  の小さな内側の軌道に存在する電子によって核の電荷が遮蔽され、**見掛け上核の電荷が小さくなる**。この見掛け上の電荷を有効核電荷という。

□ 構成原理とは？ Pauli の原理とは？

構成原理は軌道に電子を入れていくときのルールである。

- (1) よりエネルギーの低い**安定な軌道から**順番に入る。
- (2) 1 つの軌道には**スピンの異なる 2 個の電子まで**しか入らない (Pauli の排他律)
- (3) エネルギーの等しい幾つかの軌道がある場合には、**異なる軌道にスピンを平行** (同じ向き) にして入る (Hund の規則)

因みに (1) に関しては最も安定な原子を作る際のルールで、不安定な状態の原子には当てはまらない。

□ H~Ne 原子の電子配置を組み立てることができるか？

用いる軌道はエネルギーの低い順に 1s, 2s, 2p であり、2p 軌道は 3 つある。構成原理に基づいて電子を入れていけばよい。注意する点は、炭素と窒素で 2p 軌道にそれぞれ 2 つ、3 つの電子を入れることになるが、3 つの 2p 軌道はエネルギーが等しいので異なる軌道にスピンを平行にしていなければならない（詳しくは第 3 回の資料を参照）

## 2. 分子の形成 <化学結合・分子の形・分子の中の電子>

□ 分子軌道とは？ 波動関数の重ね合わせとは？ LACO 近似とは？

分子軌道は複数の原子核の周囲の軌道である。波動関数の重ね合わせは波の重ね合わせと同じように考えることができ、2 つ以上の波動関数の重ね合わせは分子軌道の良い近似となっている。この近似を LACO（原子軌道の線形結合）近似という。

□ 結合性軌道・反結合性軌道とは？

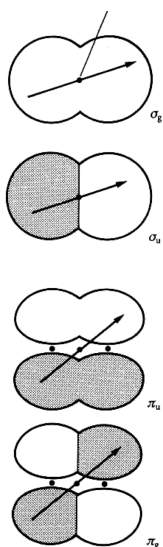
- ・ 結合性軌道…波動関数が同位相で重ねられたときにできる。核間距離があるところでエネルギーが最小になり、安定である。
- ・ 反結合性軌道…逆位相で重ねられたときにできる。核間距離が無限大で最小なので不安定で、核間距離を引き離そうとする力が働く。

（図は第 4 回の資料に）

□ 波動関数の「節」の数と軌道エネルギーの関係は？

一般に  $n$ （すべての節の数）が大きいくほど軌道エネルギーは大きく、同じ  $n$  を持つ軌道でも  $l$ （角度方向の節の数）が大きいく方が軌道エネルギーは大きい（ $n$  が大きくなると、より  $n$  の小さい軌道でも  $l$  が大きいものが存在するため、 $n$  の小さい方のエネルギーが大きくなる場合もある）

□ 軌道の対称性を表す記号が使えるか？



軌道を中心対称で見たときに、左図でいうところの矢印の始点と終点の波動関数の正負が同じならば対称で g (gerade…ドイツ語で素直な、の意) の記号を用いて表す。正負が異なるならば非対称で u (ungerade) の記号を用いて表す。

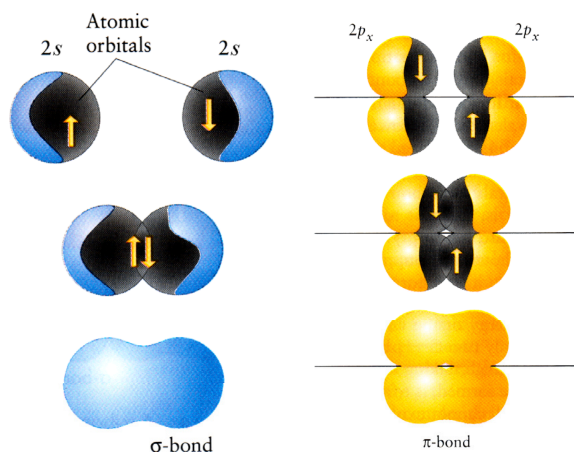
左図では白と灰色の部分が正負の異なるところで、上から順に g, u, u, g となる。

（元の図は第 5 回の資料）

□ 結合次数とは？

「結合性軌道にある電子の数」から「反結合性軌道にある電子の数」を引いて2で割ったものが定義。例えば酸素分子では  $(8-4)/2=2$  となり二重結合であることが分かる。

□  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合の相違は？



図の左側のように分子軌道の周りに軸対称である軌道の結合を  $\sigma$  結合と呼ぶ。分子軸（ここでは水平方向）の方向から見ると  $s$  原子軌道に類似しているのが分かる。 $\sigma$  結合を作るのは、 $1s, 2s, 2p_z$  などである。

一方図の右側のように分子軌道に直交した  $2p_x$  あるいは  $2p_y$  軌道同士が重なるときの軌道の結合を  $\pi$  結合という。分子軸の方向から見ると  $p$  原子軌道に類似しているのが分かる。

□ 分子軌道論の立場から化学結合を説明できるか？

波動関数の LACO 近似によって分子の周りの電子配置、すなわち分子軌道を表現することができ、結合性軌道・反結合性軌道の概念を使って結合次数を定めることができる。

□ 分子軌道論の立場から酸素分子の常磁性を説明できるか？

酸素分子では反結合性の  $\pi$  軌道に電子がスピンを平行にして入っているため、スピンの打ち消されていない。そのため磁気モーメントを持つ（詳しくは第5回資料）

□ 「混成軌道」とは？ 分子軌道とはどう違うのか？

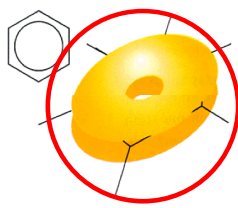
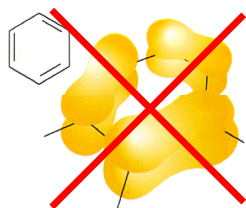
混成軌道は「原子価結合法」のなかで用いられる概念である。価電子の原子軌道を混合して、原子価に相当する混成軌道を表現する。混成軌道には価電子1つが入ることになる。根本的な考え方は高校の化学結合と同じである。

原子価結合法は分子軌道法と異なる考え方で化学結合を表現する方法である。前者は原子に局在した混成軌道によって化学結合を表現し、後者は LACO で近似できる分子軌道によって表現する。

□  $sp, sp^2, sp^3$  混成の概念を用いて炭化水素分子の骨格を説明できるか？

炭素原子の  $2s$  軌道1つと、 $2p$  軌道1つ、2つ、3つ、をそれぞれ混合させて作られる。順にアセチレン、エチレン、メタンなどの結合を説明できる（詳しくは第6回資料）

□ ベンゼンの  $\pi$  電子の軌道はどのような特徴を持つか？



図の左のベンゼンは原子価結合法でつくられた  $\pi$  電子の軌道だが、各原子に残った  $2p$  軌道の重なり合いを考えると2つの共鳴構造が書ける。

実際のところ、 $\pi$  電子は右のベンゼンのように分子全体に非局在化している。この状態を原子価結合法で記述するのは適切ではなく、 $\pi$  電子系は分子軌道法でうまく表現することができる。

### 3. 光と分子 <光の吸収と放出・分子のスペクトル>

□ 光の吸収・放出と電子遷移にはどのような関係があるか？

原子・分子は光との相互作用によって、電子がある分子軌道から他の分子軌道へ移る。このように原子・分子の中の電子配置を変化させるような光の吸収・放出過程を電子遷移という。例えば、エチレンの光吸収（光励起）は光異性化につながっている。

□ 共役ポリエンの光吸収メカニズムは？ 吸収波長とポリエン鎖長の関係は？

共役ポリエンは1つおきに二重結合を持つ  $sp^2$  混成で構成された直鎖炭化水素である。2N 個の  $2p$  軌道の重ね合わせによって分子全体に直鎖状に広がる  $\pi$  分子軌道をつくることができる。2N 個の分子軌道は1次元の井戸に閉じ込められた電子のように表現できる（第7回資料参照） HOMO（電子が入っている中で最もエネルギーの大きい軌道）から LUMO（電子が入っていない中で最もエネルギーの小さい軌道）への遷移の際に光を吸収する。炭素鎖が長くなるほど遷移のエネルギー差は小さくなるので、吸収帯が長波長へシフトする。

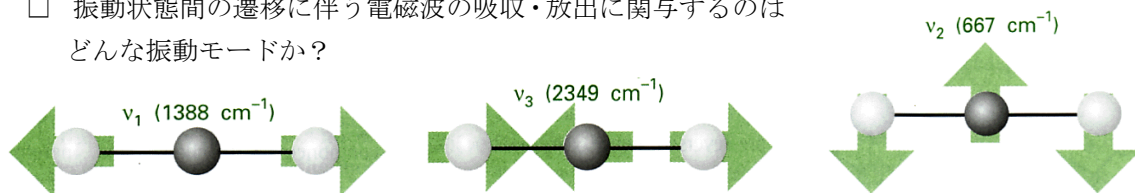
□  $\beta$ -カロテンなどの分子には何故色があるのか？

ある物質がある色の光を吸収すると、吸収されずに透過・反射された光を我々は見ると。その光に対応する色は、物質が吸収した光に対応する色と補色関係にあるため、我々は吸収された色に対する、補色の色を見ることになる。

□ 「振動の自由度」とは？

分子の振動モード（振動の仕方）の数が振動の自由度である。一般に N 粒子系の振動の自由度は、直線分子では  $3N-5$ 、非直線分子では  $3N-6$  である（詳しくは第8回資料）

□ 振動状態間の遷移に伴う電磁波の吸収・放出に関与するのはどんな振動モードか？



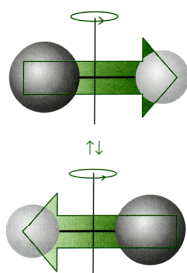
振動することによって分子全体の双極子の大きさが変化する場合だけ光と相互反応する。

上の図は  $CO_2$  の例だが、右の対称伸縮では全体の双極子の大きさが変化しないため、光と反応

しない。真ん中の反対称伸縮と左の変革振動では全体の双極子の大きさが変化するため光と反応する（第8回資料に詳細）

また、振動スペクトルが観察されるのは赤外領域である。

□ 回転状態間の遷移に伴う電磁波の吸収・放出が可能なのはどのような分子か？



振動の場合と同じく双極子の大きさが変化が必要がある。双極子モーメントを持つ分子（HCl, H<sub>2</sub>O など）が回転するとき、その分子は振動している電気双極子として振る舞うため、電磁波と相互作用することができる。また、回転スペクトルが観察されるのはマイクロ波領域である。

#### 4. 化学反応 <光反応・結合の切り替え・変化の方向・反応速度と平衡>

□ 酸素分子を光解離させるために短波長の紫外光が必要なのは何故か？

酸素分子中の電子が結合性π軌道から反結合性π軌道に遷移（ $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移）するときに紫外光を吸収するから。このとき結合次数はゼロになるため酸素分子は解離して酸素原子を生成する。

□ Arrhenius（アレニウス）の関係式とは？

反応の速度は温度  $T$  の指数関数で表される。このような温度依存を「アレニウスの」な挙動という。

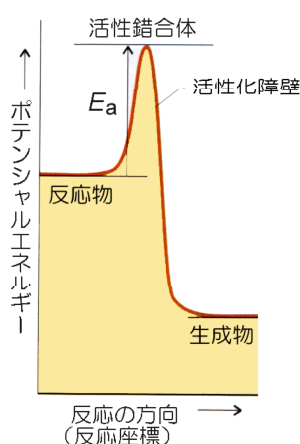
$$\text{反応速度} \propto \exp(-T_a/T)$$

$T_a$  : 活性化温度

$$\text{反応速度定数 } k = A \exp(-E_a/RT)$$

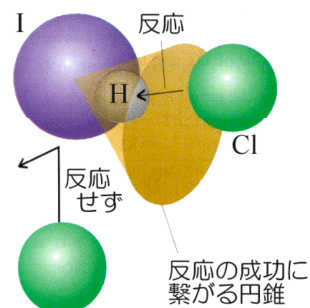
$E_a$  : 活性化エネルギー

$A$  : 前指数因子

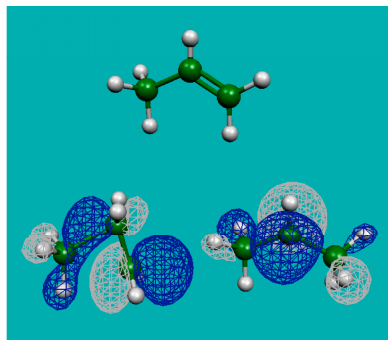


□ 反応速度を決めている因子は何か？

- ・ 活性化エネルギー…反応系と生成系の間には**活性化障壁**がある。反応が起こるためにはその障壁を超えなければならないが、そのために必要なエネルギーを活性化エネルギーという。
- ・ 前指数因子…分子の衝突頻度と立体因子の積で表される。反応がうまく起こるためにはある決まった方向から衝突する必要がある。



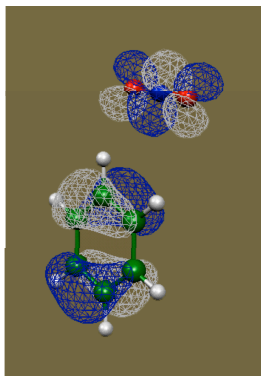
□ 反応中間体の重要性は？ 中間体のどのような性質が生成物に反映されるか？



より安定な中間体の方は活性化エネルギーが小さく生成量が多くなる、そのため**中間体の安定性**が反応経路を決める、といって良い。

例えばプロピレンへの  $\text{HBr}$  の付加反応は2段階で起こる。 $\text{H}^+$  が二重結合のどちら側を攻撃するかによって、カチオン中間体の構造が異なる。図の左下の中間体より右下の中間体の方が安定なため、多く生成する。付加反応の主生成物は2-ブロモプロパンである（図は第10回資料）

□ 分子の HOMO, LUMO は反応の際にどのような役割を果たすか？



電子を求めて攻撃する分子の LUMO と、攻撃する分子に電子を与える分子の HOMO が反応に関与する。これらの軌道を「**フロンティア軌道**」という。

例えばベンゼンのニトロ化反応では、 $\text{NO}_2^+$  の LUMO（図の上）と、ベンゼンの HOMO（図の下）がフロンティア軌道である（図は第10回資料）

□ 粒子の位置・運動に関する自発変化はどのような方向に向かうか？

自発変化は、**無秩序・乱雑性**へ向かう傾向がある。すなわちエントロピー増大の方向である。

位置に関する自発変化は、**最大確率を持つ配置**に向かって起き、それは粒子が均一に分布した**最も乱雑な配置**である。そのときの圧力は均一になる。

運動に関する自発変化は、**最大確率を持つエネルギー分配**に向かって起き、それは全ての分配の仕方が等確率かつ無作為であるような**最も乱雑な配分**である。そのとき粒子の速度は Maxwell-Boltzmann 分布に従う。

□ 外界のエントロピー変化はどのように見積もられるか？

系から外界へ同じ熱量が拡散しても、温度によりエントロピーの変化は異なる。これは外界のエントロピー増加  $\Delta S = -\Delta H/T$  の式が如実に表している。

外界の温度が高いとき、外界は既にかなり無秩序であるため、系からの熱拡散は外界のエントロピー変化にあまり貢献しない。

外界の温度が低いとき、外界は秩序的であるため、系からの熱拡散は外界のエントロピー変化に大きく貢献する。

□ 「Gibbs の自由エネルギー」と自発変化の関係は？

Gibbs の自由エネルギー  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  は「系のエントロピー変化」と「外界のエントロピー

変化」を合わせた指標である。自発変化は $\Delta G$ が小さくなる方向へ向かう。

□  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  反応の平衡点を決めている要因は何か？

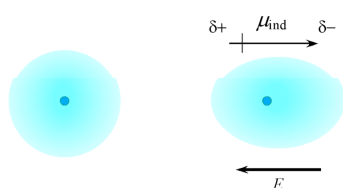
$\Delta G$  が最小となるところが平衡点である。そこでは反応自由エネルギー  $\Delta G_r$  がゼロになる（詳細と式は第12回資料参照）

## 5. 分子の集団 <分子間に働く力・分子システム>

□ 電場中に原子・分子を置くと何故分極するのか？

外部電場によって原子核・電子が力を受ける。その影響によって、負に帯電した電子雲が正電荷を持つ核に対して相対的に変位し、分極が起こる。

このとき生じた双極子を誘起双極子モーメントという。



□ 分極率は分子のどのような性質と関連しているか？

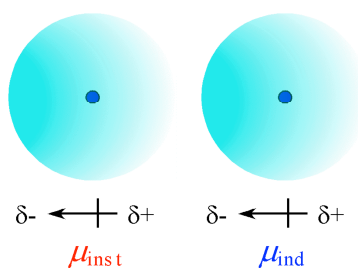
分極率は原子・分子の「体積・嵩」に比例する。体積は波動関数の大きさと相関があり、それは電子エネルギーの安定さと関係がある。核に近い電子は安定なためそれほど分極せず、核から遠い電子は不安定なため大きく分極することに関係する。

□ 「分散力」とはどのような分子間力か？

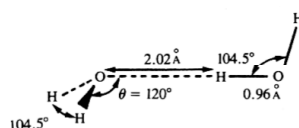
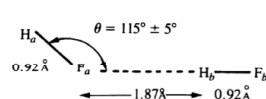
無極性の原子・分子でも、ある瞬間では電荷の偏りによる過渡的な双極子モーメント  $\mu_{inst}$  が生じる。

瞬間的に生じたこの双極子モーメントがつくる電場によって、近接した原子・分子に誘起双極子モーメント  $\mu_{ind}$  が生じ、これらの原子・分子には相互作用（引力）が働く。

過渡的な双極子  $\mu_{inst}$  の時間平均はゼロであるが、 $\mu_{inst}$  と  $\mu_{ind}$  とには相関があるために、相互作用の時間平均はゼロにはならず、近接した原子・分子間には引力が働く。この引力が分散力である。このため全ての実在する原子・分子に分散力は働く。質量の大きな原子・分子には電子が多く存在するため、生じる過渡的な双極子モーメントも大きくなる。そのため分子間力が大きくなり、沸点・融点が高いなどの特徴がある。



□ 「水素結合」はどのような特徴を持っているか？



- 各分子の構造は変化しない
- $A \cdots H-A$  結合は直線
- 水素原子の位置は非対称
- $H \cdots A-H$  の結合角は  $100 \sim 120$  度