

原子軌道

原子軌道の形

原子軌道のエネルギー

エネルギーと化学反応



原子軌道：前回のおさらい

- ・ 電子の位置は「確率分布」で表される
- ・ 原子中の電子の分布は「原子軌道」で表される
- ・ 原子軌道は、原子核からの距離によって「殻」に分類される

K 殻：1s軌道

L 殻：2s軌道、2p軌道（3 個）

M 殻：3s軌道、3p軌道（3 個）、3d軌道（5 個）

-
- ・ 一つの原子軌道には電子は2 個までしか入れない



1s～3d軌道の形



1s 軌道



2s 軌道



2p 軌道



3s 軌道



3p 軌道



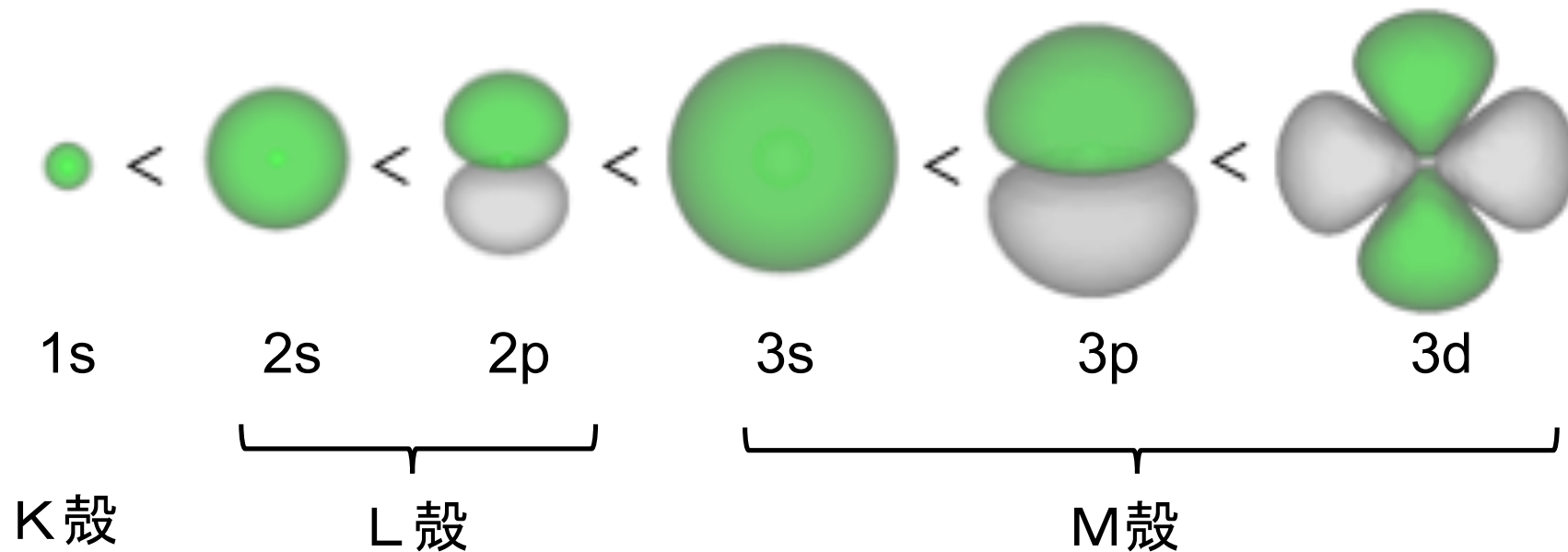
3d 軌道

- ・ この図は「電子の存在確率がある一定値よりも高い範囲」を示す
- ・ 色の違いは「位相の違い」を示す
- ・ 原子核の周囲に「こんな形で雲のように電子が広がっている」というイメージでとらえておけばよい



原子軌道のエネルギー

- ・ 原子中の電子は、特定の原子軌道に「入っている」
- ・ それぞれの原子軌道について、「そこに入っている電子が持つエネルギー」が決まっている



- ・ 原子核に近いほど、エネルギーは低い
(原子核からの引力が強くなるため)



電子のエネルギーと化学反応

- ・ 電子は「低いエネルギーの状態」になろうとする

（水が「低い方に流れる」のと同じ）

（水：重力のエネルギー、電子：電氣的エネルギー）

- ・ 「低いエネルギー」を目指して電子の状態が変わる

→ 原子間の結合が変わる

→ 化学反応が起きる



炭素原子の電子配置

電子配置を決める三つの規則

- ・ 構成原理
- ・ パウリの排他律
- ・ フントの規則



Wolfgang E. Pauli
(1900-1958)

Photo: public domain



Friedrich H. Hund
(1896-1997)

Photo by Gerhard Hund, CC-BY 3.0



炭素原子の電子配置

- ・ 電子配置：どの原子軌道に電子が何個入っているか
- ・ 電子配置がわかると、「エネルギーの高い電子」がどこにいるかがわかる→化学反応が予測できる
- ・ 炭素原子＝原子番号 6 ＝電子は 6 個

6 個の電子はどの原子軌道に入っているのか？

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d ...

→ 最安定な電子配置は「3つの規則」に従う



第一の規則：「構成原理」

第一の規則：「電子はなるべくエネルギーの低い軌道に入る」（＝「構成原理」と呼ぶ）

1s, 2s, 2p（3個）, 3s, 3p（3個）, 3d（5個）...



一番エネルギーが低い

1s軌道に6個の電子が全部入る??



1s 軌道



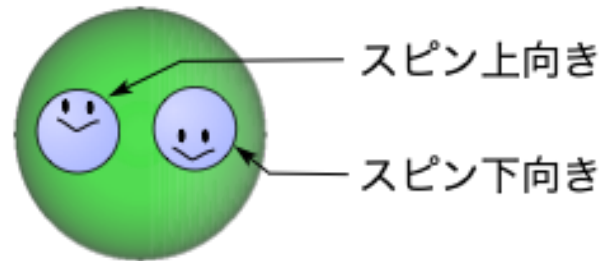
こうはならない！

（「第二の規則」へ続く…）



第二の規則：「パウリの排他律」

第二の規則：「一つの原子軌道に電子は2個までしか入ることができない」（＝「パウリの排他律」と呼ぶ）



もう少し正確には…

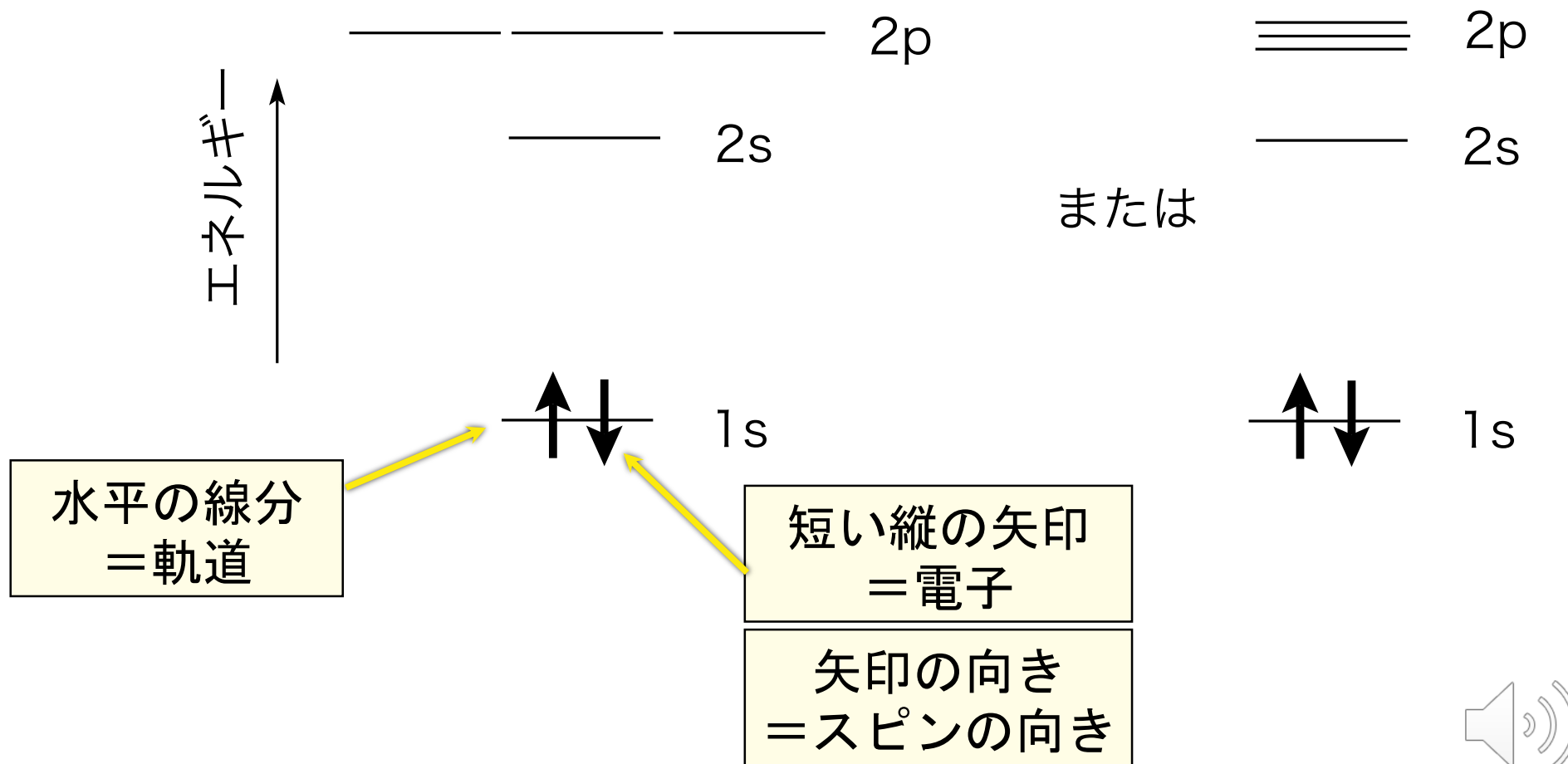
- ・一つの「状態」をとれる電子は1個だけ
- ・電子には「スピン」という状態がある
- ・「スピン」は「上向き」か「下向き」のどちらか一方
- ・スピンの逆向きであれば、一つの軌道に2個の電子が入れる
（3個目は無理。3個のうち2個は必ず同じスピンになるから）



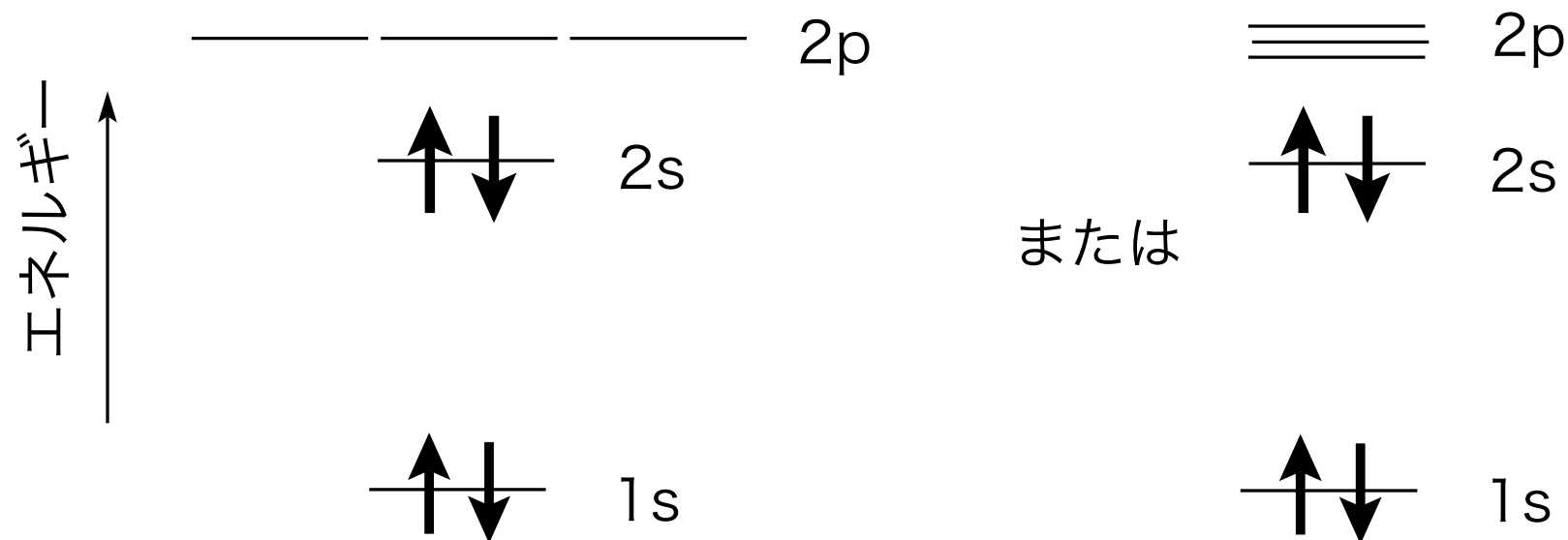
電子配置のエネルギー図

原子軌道を水平線分で表し、そこに入っている電子のスピン・数を矢印で表す。

例：「1s軌道に2個の電子が入っている」電子配置の図



炭素原子の電子配置のエネルギー図（最初の4個）

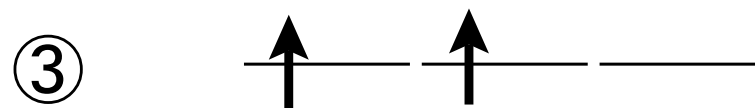
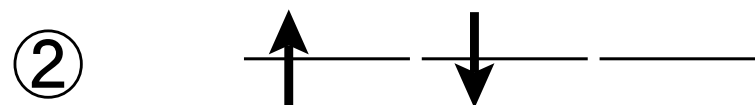
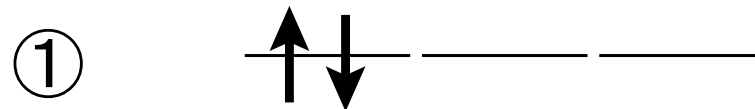


※ まだ不完全（あと2個電子が残っている）



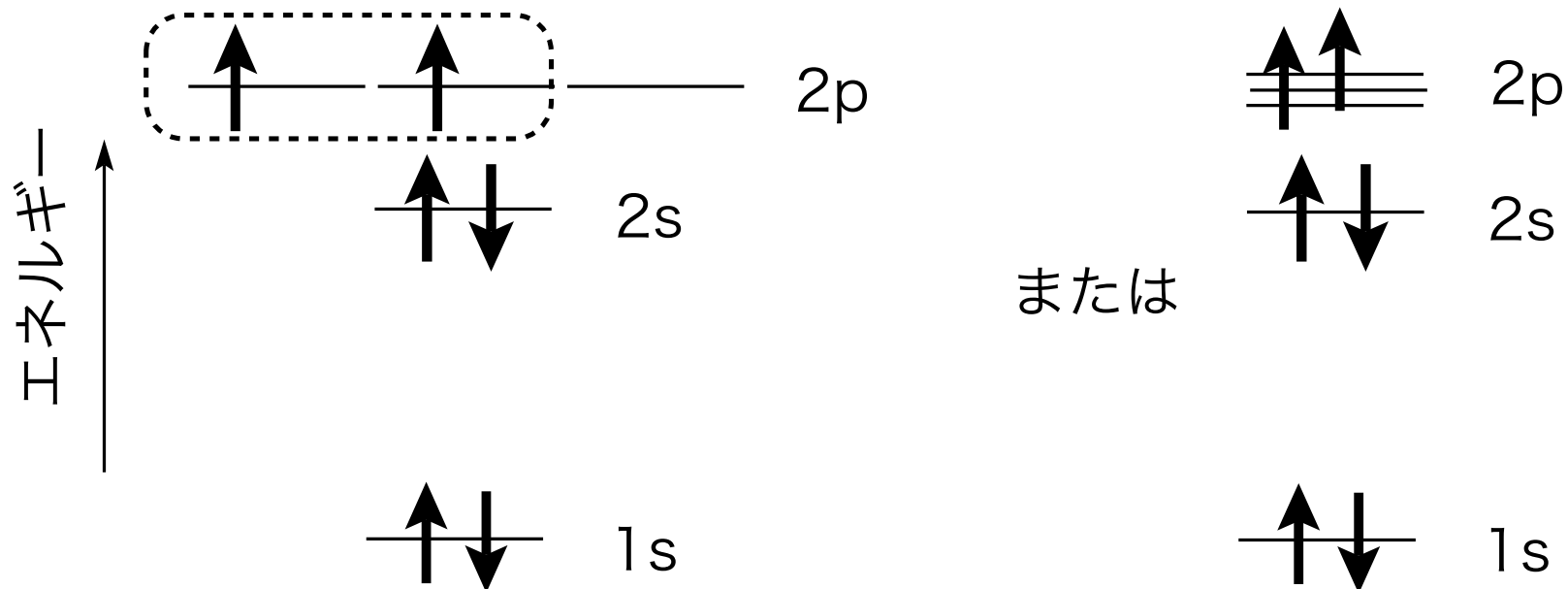
炭素原子の電子配置：残り 2 個はどう入る？

三つの 2p 軌道に 2 個の電子…どう入る？



第三の規則：「フントの規則」

第三の規則：「同じエネルギーの軌道が複数あるときは、電子は同じスピンのものになるべく多くなるように複数の軌道に分かれて入る」（＝「フントの規則」と呼ぶ）



電子配置を決める 3 つのルール

第一の規則「構成原理」

「電子はなるべくエネルギーの低い軌道に入る」

第二の規則「パウリの排他律」

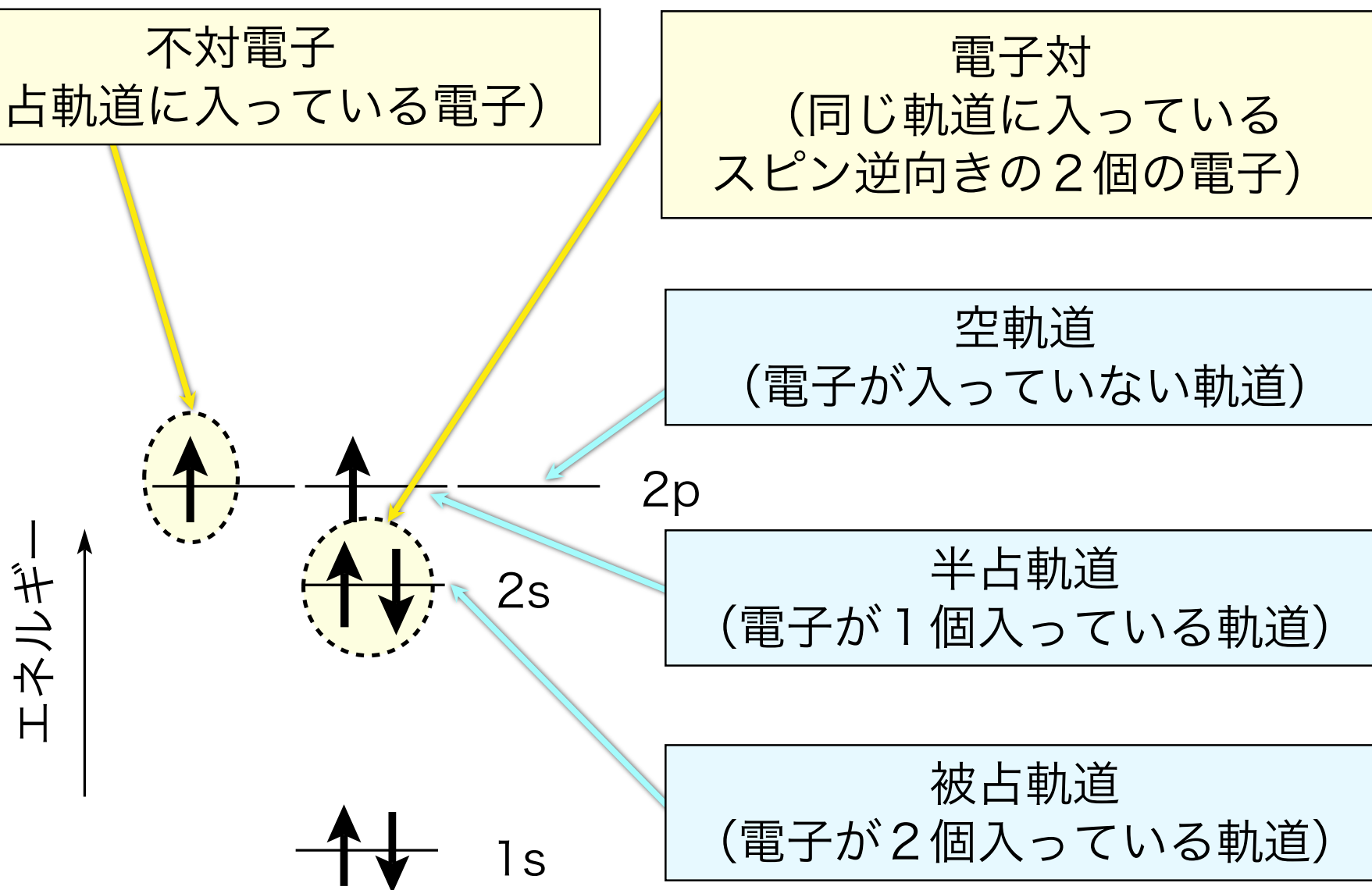
「一つの原子軌道に電子は 2 個までしか入ることができない。2 個入るときはスピンは必ず逆向きになる」

第三の規則「フントの規則」

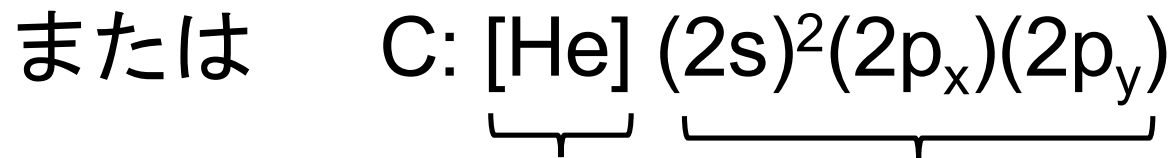
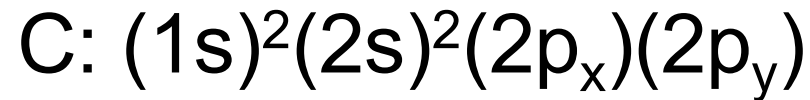
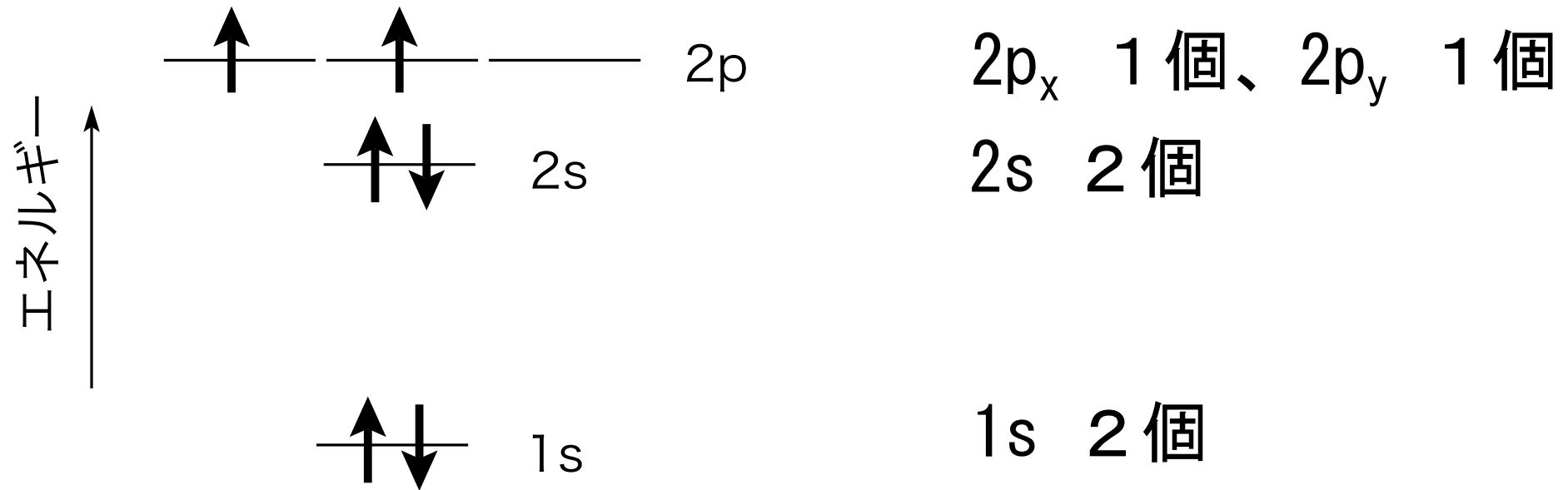
「同じエネルギーの軌道が複数あるときは、電子は同じスピンのものなるべく多くなるように複数の軌道に分かれて入る」



被占軌道・半占軌道・空軌道



電子配置の表記法



内殻電子 価電子

※ 三つの 2p 軌道を「 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 」と書く。
三つのうちの二つを選んでも同じだが、ここでは x, y を選んだ。



【練習問題】 Si（ケイ素） 原子の電子配置を書きなさい。



共有結合

電子を「共有する」とは？

結合性軌道・反結合性軌道



Walter H. Heitler
(1904-1981)

Photo by Gerhard Hund, CC-BY 3.0



共有結合

共有結合＝二つの原子が「電子を共有」してできる結合

- ・ 電子を「共有する」とは？
- ・ 共有された電子はどこにある？
- ・ なぜ「共有する」と結合ができる？

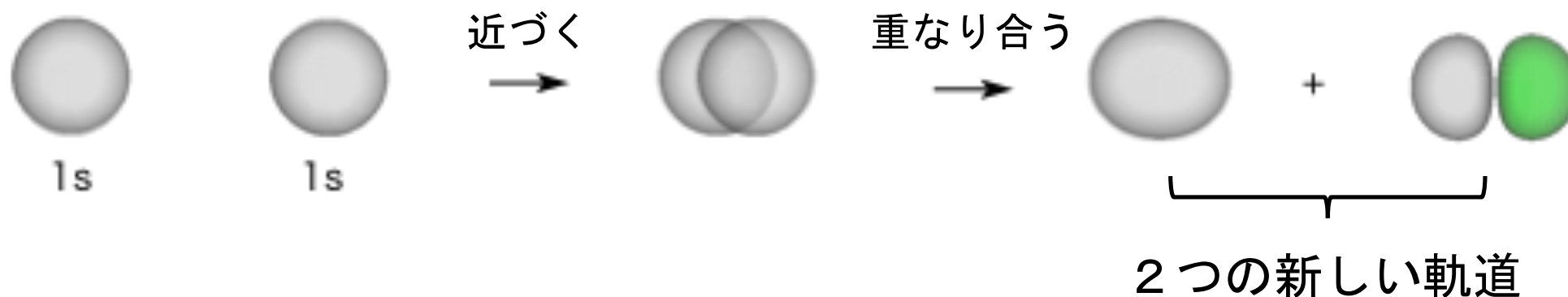
→ 量子力学に基づいて考える



量子力学を使った共有結合の考え方

H₂ の結合

W. Heitler and F. London (1927, 1928)



二つの水素原子の 1s 軌道が「重なり合って」
二つの新しい軌道を作る

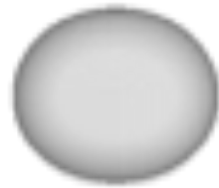
※ 「N個の軌道が重なり合ってN個の新しい軌道を作る」
というのは、量子力学を使った化学の基本的な考え方



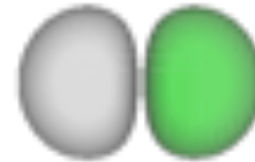
分子軌道

二つの原子の原子軌道が重なり合って
新しくできた軌道 = 分子軌道

水素分子の分子軌道



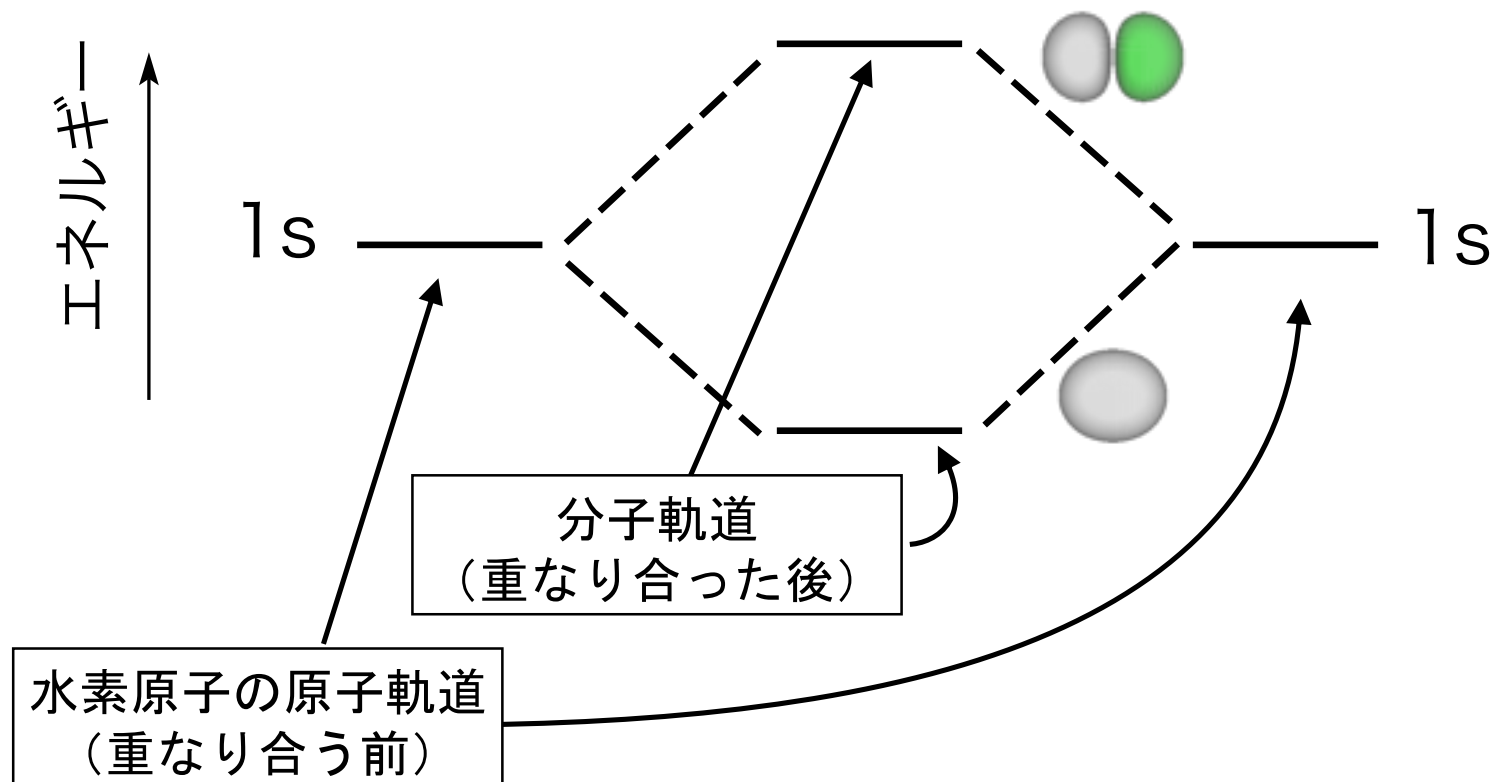
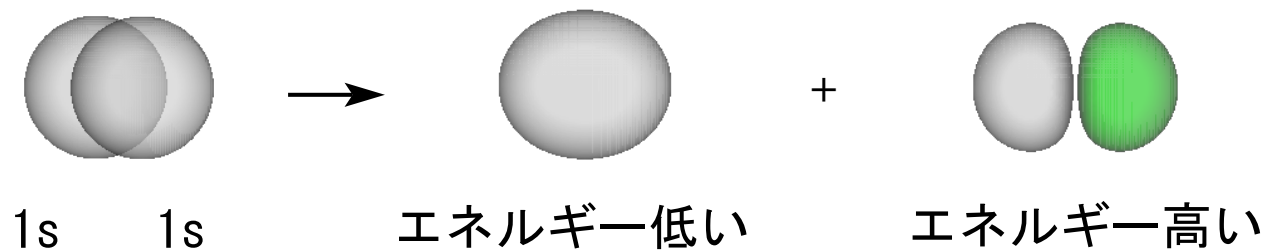
エネルギー低い



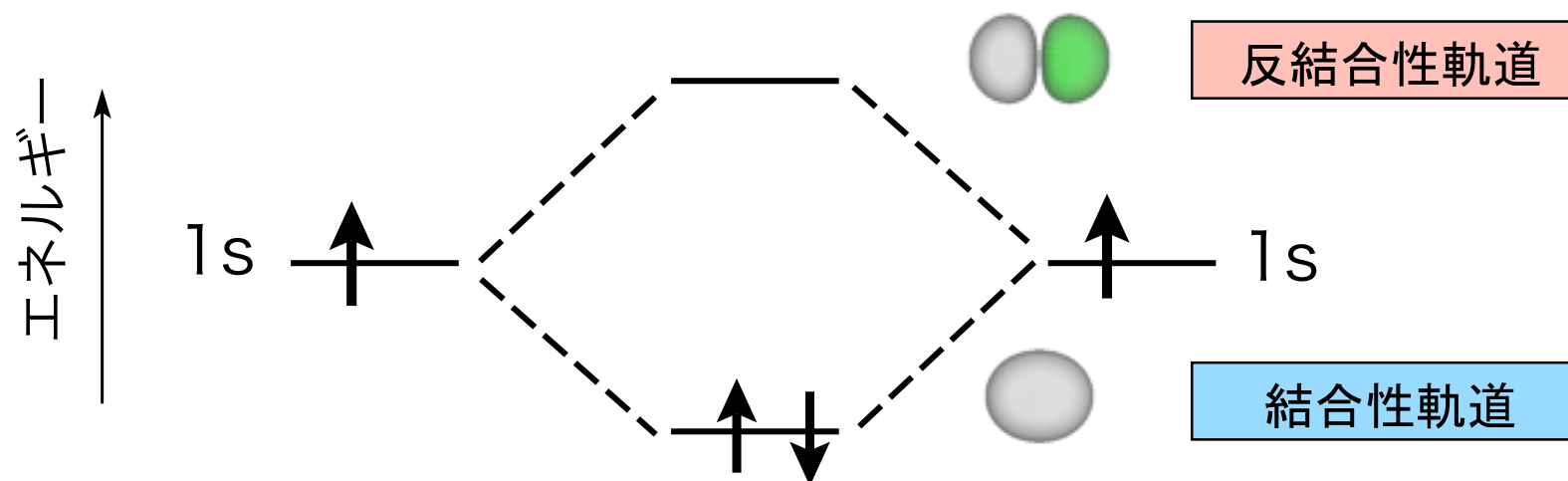
エネルギー高い



分子軌道のエネルギー図



水素分子の電子配置



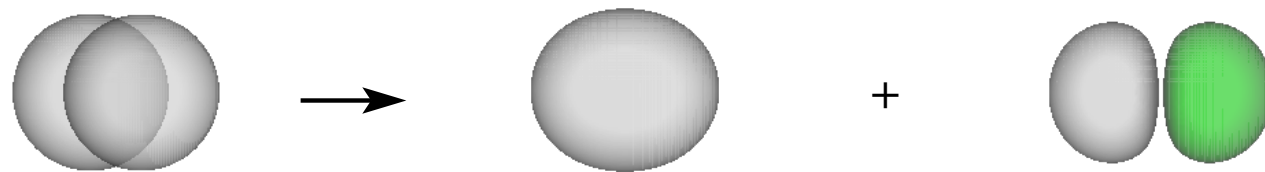
- 1s 軌道にあった 2 個の電子がエネルギーの低い分子軌道に入る
- 全体のエネルギーが下がる
- 安定になる（結合ができる）＝共有結合

（注意：化学では「安定する」という言葉使いは誤り）

「安定」は動作ではなく状態



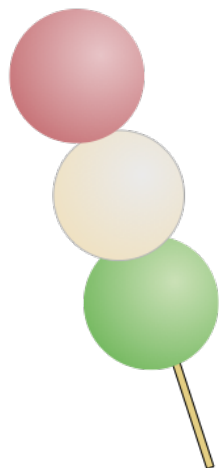
σ (シグマ) 結合



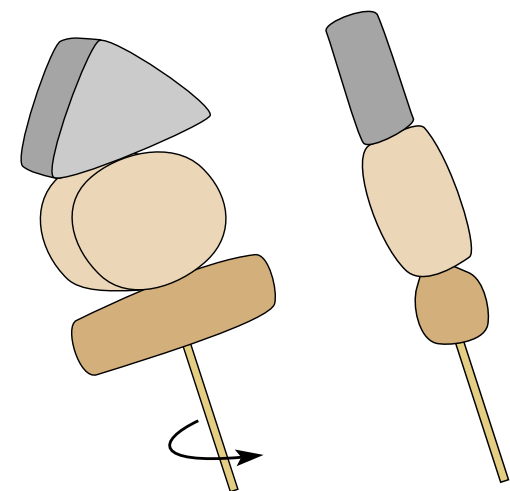
結合性軌道・反結合性軌道とも、結合軸に対して軸対称
= σ (シグマ) 結合

- ・ 結合軸：結合に沿った直線 (H 原子の中心を結ぶ直線)
- ・ 軸対称：ある直線 (軸) のまわりに回転したとき、回転角にかかわらず形が同じであること

軸対称



軸対称でない



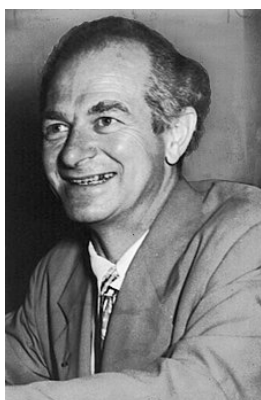
【練習問題】 He_2 が安定でない理由を述べなさい。



電気陰性度・分極した共有結合

電気陰性度

共有結合の分極



Linus C. Pauling
(1901–1994)

Photo: public domain



Robert Mulliken
(1896–1986)

Photo by Gerhard Hund, CC-BY 3.0

電気陰性度

電気陰性度

＝原子が共有結合の電子対を引っつける強さの尺度

H 2.2					
		C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
		Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
		Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0

ポーリングの電気陰性度

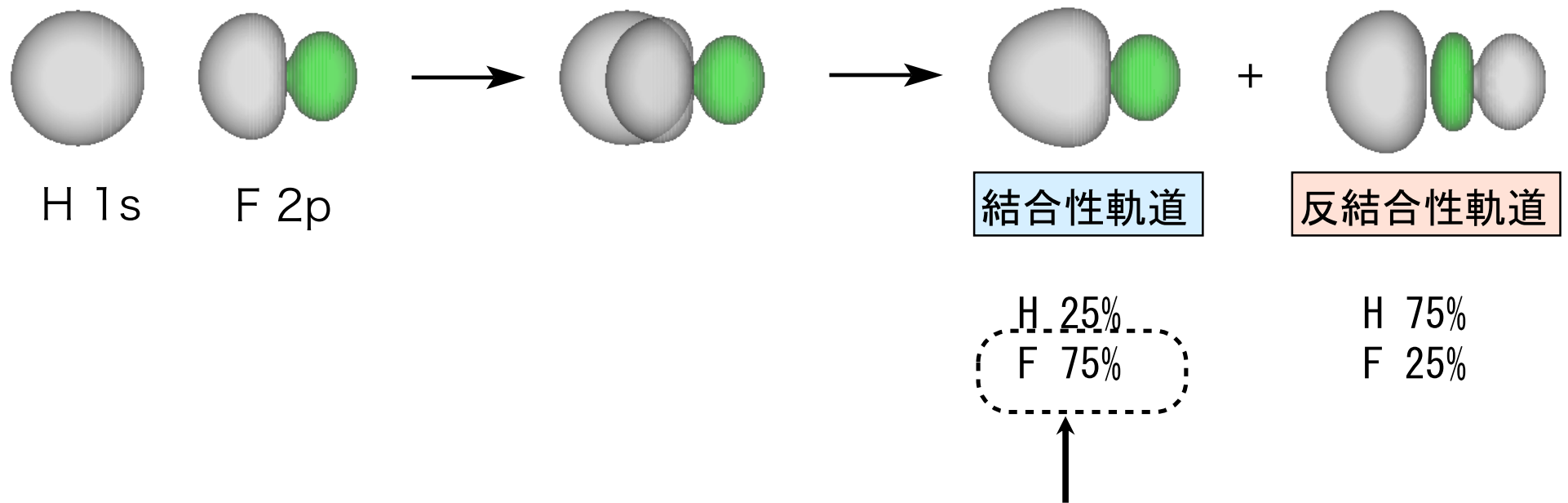
H 3.1					
		C 2.7	N 3.1	O 3.2	F 4.4
		Si 2.0	P 2.4	S 2.7	Cl 3.5
		Ge 2.0	As 2.3	Se 2.5	Br 3.2

マリケンの電気陰性度

H-F の共有結合

電気陰性度に大きな差がある原子の共有結合

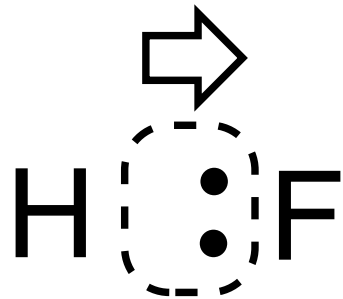
例：H-F



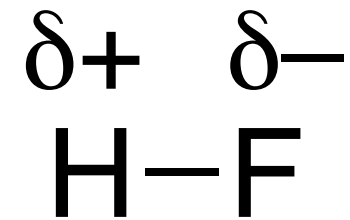
2 個の電子は結合性軌道に入る
→ F の方に電子が偏っている



分極した共有結合



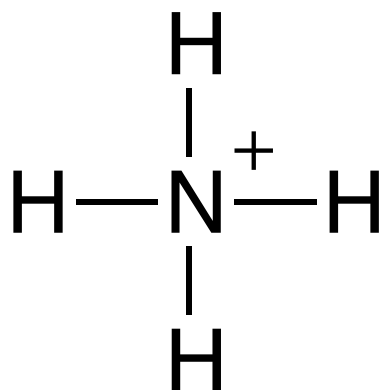
F の方に電子が偏っている



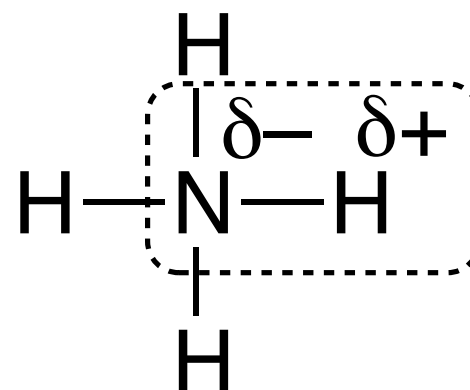
δ (デルタ)
= 「少し」という意味



形式電荷と結合の分極は別



形式電荷：N上に+1



結合の分極：Nが $\delta-$

