

共有結合と混成軌道

1. 古典的構造

我々が知覚する混沌とした経験を統一された思考体系に組み込む作業を科学と呼ぶ
—— アインシュタイン

無機化学

伝統的分類 炭素原子の性質の反映

有機化学

* 炭素は定原子価元素としての特別な位置を占めている

古典的構造論は炭素の原子価が常に4価であるという考え方に立っている。

* 指向性親和力が一定 (例えば、NaCl等とは違う)

→ 文字と結合線の組み合わせで分子構造を表すことを考えつく

* 構造式の価値

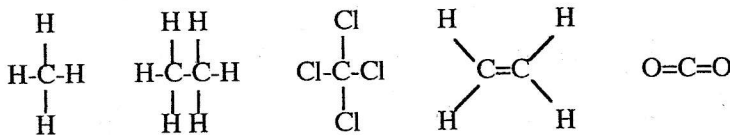
(1) 結合線の数から、多重度の概念

(2) 分子中の原子の相互関係

(3) 異性体

以上が明かとなる。文章で書けば煩雑。

1859年Kekuleの表式



$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

1916年電子式、G. N. Lewisの提案。共有結合概念の確立。

Kekuleの構造と殆ど同じであるが、 CCl_4 と NaCl の化学的性質の違いは説明可能になり、また、lone pairが明かとなる。 孤立電子対 = 非共有電子対 (unshared electrons)

* 古典的モデルの無力

理由：化学結合の物理的本質の無視。原子価とは何か。もし、実験的に CH_5 や CH_{10}

が安定な化合物として発見されれば、化学者は炭素を5価だ10価だと云うであろう。

経験的にではなく、自然法則から原子価の説明を誘導したい。

熱力学の第1、第2法則は永久機関を否定 …… 永久機関の研究と云う無駄な努力を省く。

自然法則の根本 → 物理的基本法則

化学結合の本質 → 量子力学による説明

2. Orbital

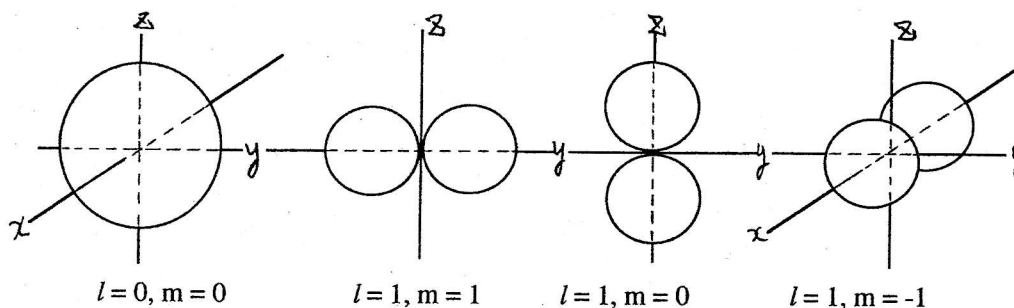
電子のエネルギー状態を決定する因子 = 量子数

主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$

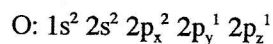
方位量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ $l = 0$ s 電子; $l = 1$, p 電子; $l = 2$, d 電子, $\dots$

磁気量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

スピン量子数 $s = \pm 1/2$

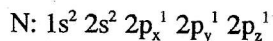


電子状態



予想される水の幾何学的形態 $\angle \text{HOH} = 90^\circ \dots 104.5^\circ$ (observed value)

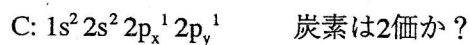
cf. H_2S , $\angle \text{HSH} = 92^\circ$; H_2Se , $\angle \text{HSeH} = 91^\circ$



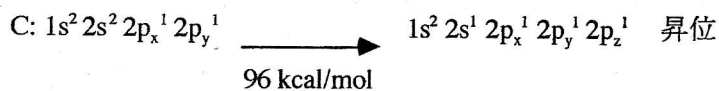
予想されるアンモニアの幾何学的形態 $\angle \text{HNH} = 90^\circ \dots 108^\circ$ (observed value)

cf. PH_3 , $\angle \text{HPH} = 93.3^\circ$

3. 混成軌道



Pauling, Slater 混成軌道を概念の導入



methaneの形態 sp^3 混成軌道



sp^3 混成軌道の例、 NH_4^+ , SiH_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PbEt_4 , SO_4^{2-} , ClO_4^- , BF_4^- , etc.

ethyleneの形態 sp^2 混成軌道 $\text{C}-\text{C} \ 1.54 \text{ \AA}$; $\text{C}=\text{C} \ 1.33 \text{ \AA}$

acetyleneの形態 sp 混成軌道 $\text{C}\equiv\text{C} \ 1.20 \text{ \AA}$

