

化学概論第一 補充問題 第3章 原子の構造

1. 水素原子の発光スペクトルに関するリュードベリの式

$$\frac{1}{\lambda} = 1.097 \times 10^7 \times \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad n_1, n_2 \text{は整数で、かつ } n_1 > n_2$$

各発光系列に対して固有の  $n_2$  が対応する。バルマー系列ならば  $n_2 = 2$  であり、 $n_1 = 3, 4, 5, \dots$  となる。

2. 水素原子の軌道エネルギー

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = -2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{n^2} \text{ (J)} \quad n \text{ は主量子数}$$

$n = 1, 2, 3, 4$  はそれぞれ K, L, M, N 殻に対応している。

原子発光スペクトルは軌道間の電子の遷移による。主量子数の異なる電子殻間のエネルギーの差 ( $E_m - E_n$ ) をとると、

$$E_m - E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

これが光子のエネルギー  $E = h\nu = hc/\lambda$  に変換されるとして  $1/\lambda$  について導くとリュードベリの式に一致する。

$m_e$ : 電子の質量     $e$ : 電気素量     $\epsilon_0$ : 真空の誘電率     $h$ : プランク定数

$c_0$ : 真空中の光速

ド・ブロイ波

速度  $v$  で運動する粒子 (質量  $m$ ) は波長  $\lambda = h/mv$  の波動としての性質を示す。

演習問題 (必要な物理定数は教科書等から用いること。)

問1 波長  $6.00 \times 10^{-7} \text{ m}$  の光について以下の値を求めよ。

- (1) 振動数
- (2) 光子1個のエネルギー

問2 水素原子の発光スペクトルの波長  $\lambda$  (単位 m) は、式 (i) に示すリュードベリの式で与えられる。 $n, m$  は整数で  $0 < n < m$  である。この式を用いて問に答えよ。

$$\frac{1}{\lambda} = 1.1 \times 10^7 \times \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{(i)}$$

- (1) パッシェン系列は、電子が主量子数 3 の軌道に遷移するときの発光である。パッシェン系列について  $n, m$  の値の条件を記せ。 $n, m$  は 1 組とは限らない。
- (2) パッシェン系列の発光のうち、最も長い波長はいくらか。
- (3) パッシェン系列の発光のうち、2 番目に長い波長はいくらか。

ヒント

- (1) 式 (i)において  $m$  は電子の遷移前の状態、 $n$  は遷移後の状態に対応する。
- (2) 式 (i)によれば、一つの系列において最も長い波長は  $n, m$  の状態のエネルギー差が最小の場合に相当する。

問 3 前問の式(i)において、ライマン系列、バルマー系列それぞれの最長波長を与える  $n, m$  の値を述べよ。

問 4 次の物体のド・ブローイ波の波長を求めよ。

- (1) 速度  $10 \text{ m s}^{-1}$  で運動する  $1.0 \text{ g}$  の物体
- (2) 水素原子内の基底状態（主量子数  $n=1$ ）の電子（速度は  $2.2 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ）

## 1. 水素原子のシュレーディンガー方程式

**波動関数  $\psi$**  電子の状態や軌道を表現する。

原子内のある位置に電子が存在する確率は  $\psi^2$  で表される。

**電子雲** 電子が存在する確率を点の濃淡で表現したもの。

軌道の種類と量子数の関係

電子殻	軌道	$n$	$l$	$m$
K	1s	1	0	0
L	2s	2	0	0
	2p	2	1	-1, 0, +1
M	3s	3	0	0
	3p	3	1	-1, 0, +1
	3d	3	2	-2, -1, 0, +1, +2
N	4s	4	0	0
	4p	4	1	-1, 0, +1
	4d	4	2	-2, -1, 0, +1, +2
	4f	4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

$n$  : 主量子数 ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$l$  : 方位量子数 ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ )

$m$  : 磁気量子数 ( $-l \leq m \leq l$ )

( $n, l, m$ ) の1つの組み合わせに対して1つの軌道が対応する。

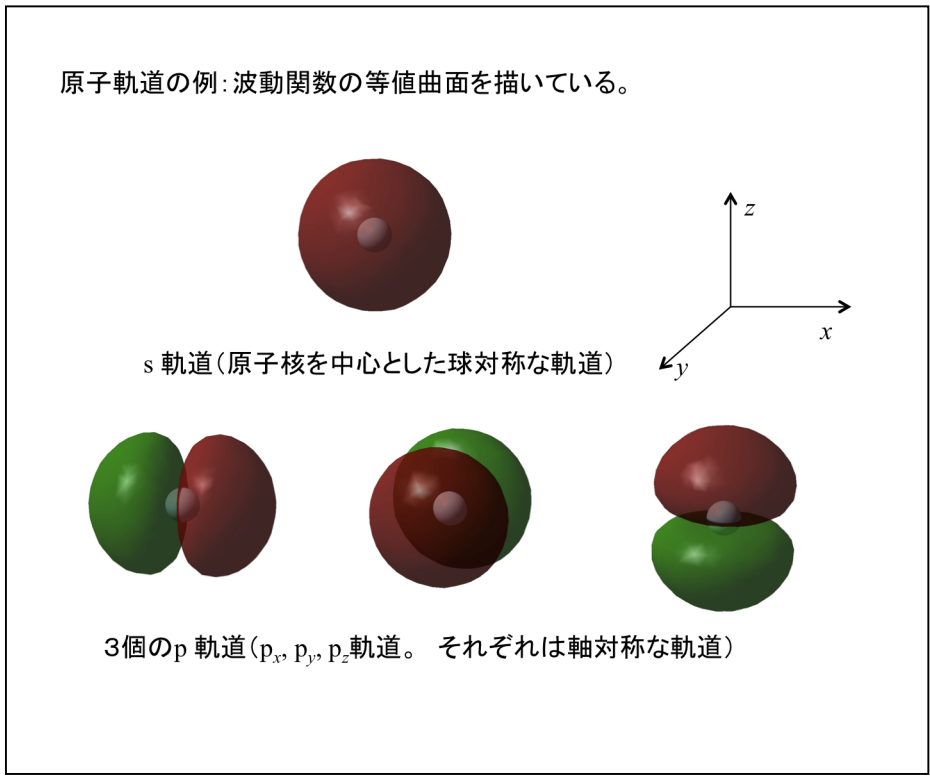
p 軌道はエネルギー準位が等しい3個の軌道からなる。(例えば 2p は  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ )

同様に d 軌道は5個、f 軌道は7個の軌道の組からなる。

軌道の種類や数、各量子数の間の関係(取り得る値の範囲)をよく理解すること。

水素原子の軌道のエネルギー準位

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \text{ (J)} \quad n \text{ は主量子数 (ボーアの理論と同じ結果である。)}$$



- 問 5
- (1) 2p 軌道には量子数の異なる 3 種類の軌道がある。この量子数の名称を答えよ。
  - (2) 2p 軌道には、最大いくつまで電子が配置されるか。
  - (3) 2p 軌道にはどのような量子数の組( $n, l, m$ )が可能か。 ( $n, l, m$ )の組をすべて記せ。

- 問 6
- (1) 主量子数  $n=1, 2, 3, 4$  の軌道に入ることのできる電子の数は最大でそれぞれいくらか。
  - (2) 主量子数  $n=3$  のとき、とりうる方位量子数 (副量子数)  $l$  と磁気量子数  $m$  の組み合わせを、例にならってすべて書け。(例:  $(l, m) = (0, 0), \dots$ )
  - (3) 方位量子数 (副量子数)  $l=0, 1, 2, 3$  の軌道の名称をそれぞれ記せ。

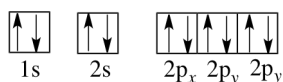
- 問 7
- (1) 最外殻の電子が  $(n, l, m) = (3, 0, 0)$  の軌道にのみ存在する原子の原子番号を記せ。1 つとは限らない。
  - (2) 最外殻の電子配置が次のように表される原子は周期表のどの族に属するか。  
 $n$  は主量子数を、s, p は軌道を表す。

$$ns^2np^3 \quad ns^2np^5$$

### 3.6 原子の電子配置と元素の周期律

#### 多電子原子の電子配置の規則

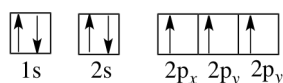
- 1) 「 $n, l, m$  が同一の軌道に許される電子数は、スピンの異なる 2 個のみである。」(パウリの排他律) 例えば下図のように 1 つの軌道に入る電子の最大数は 2 であり、異なるスピンの対をつくる。



例：ネオンの電子配置

(注) 教科書では、スピンの異なる電子は異なる軌道にあるとしている。

- 2) 原子の電子はエネルギー準位の低い軌道から 1 個ずつ順に詰め込まれていく。  
(おおむね低い順に  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$  である。)
- 3)  $n, l$  が同じで  $m$  が異なる軌道 (例えば  $2p$  の  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) はエネルギー準位が同じで、下図のように電子はスピンを同じ向きにして別々に入っていく。(フントの規則)



例：チッ素の電子配置

#### 原子の電子配置の求め方

上記の規則に沿って原子の持つ電子 (原子番号と同数) を軌道に割り当てていく。教科書 67 ページ参照。ただし Cr や Cu のように規則に合わない例もある。

#### 電子配置の表記法

軌道名とそれに属する電子数で表す。希ガス電子配置を [ ] で表すこともある。

例) Ne:  $1s^2 2s^2 2p^6$       Na:  $[\text{Ne}] 3s^1$

#### イオンの電子配置

中性原子の電子配置を考えて、陽イオンの場合、イオンの価数分の電子をエネルギー準位の高い軌道から除く。陰イオンの場合は逆に電子を加える。

例) Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$      $\rightarrow$     Na<sup>+</sup>:  $1s^2 2s^2 2p^6$

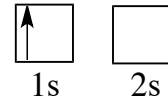
F:  $1s^2 2s^2 2p^5$      $\rightarrow$     F<sup>-</sup>:  $1s^2 2s^2 2p^6$

問 8 (1) 次の用語を説明せよ。

パウリの排他律

フントの規則

(2) C, N, O 各原子の電子配置を右の図にならって書け。軌道の名称と電子のスピンの向きも示すこと。



問 9 (1) Mg (原子番号 12)、Cl (原子番号 17)、K (原子番号 19) 各原子の電子配置を例にならって示せ。(例 : Li  $1s^2 2s^1$  )

(2)  $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$  各イオンの電子配置を前問にならって示せ。また、これらは希ガスのどれと同じ電子配置か答えよ。

問 10 Fe, Co の原子番号はそれぞれ 26, 27 で、両方の原子において最外殻の 4s 軌道には 2 つの電子が配置されている。各原子の 3d 軌道の電子数を求めよ。

(ヒント)

問 8 (2) 問 9 (1) (2)

電子数を考え、電子配置の規則に沿って配置する。問 1 (2) ではフントの規則にも注意する。

問 10 総電子数のうち、18 個の電子は [Ar] 型の電子配置をなす。残りの電子を考える。

化学概論第一 補充問題 第4章 化学結合

1. 共有結合

2個の原子が1組あるいはそれ以上の電子を共有して安定な電子配置をとり、原子間にできる化学結合が共有結合である。

分子軌道理論では、原子の電子軌道（原子軌道；Atomic Orbital）の線形結合（Linear Combination）で近似することで新しい別の電子軌道、すなわち分子軌道（Molecular Orbital）が形成すると考える。この方法を LCAO-MO 法とよぶ。分子軌道 MO は  $\Psi_+$  と  $\Psi_-$  の2つの軌道が形成され、前者を分子形成に寄与する結合性軌道、後者を分子形成を阻害する反結合性軌道という。

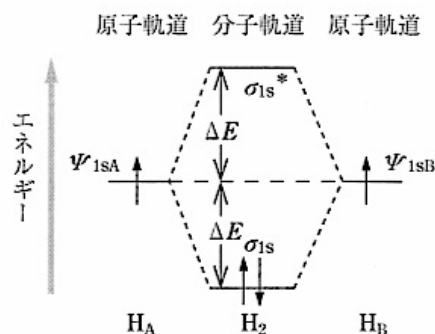


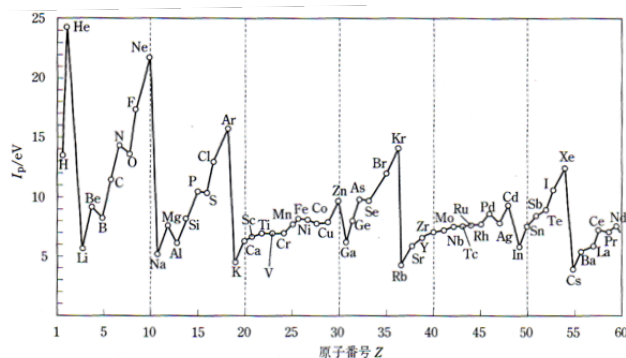
図4.8 水素分子の分子軌道のエネルギー

2. 結合次数

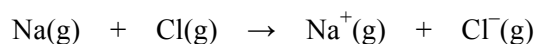
結合次数 =  $\frac{1}{2}(n_B - n_A)$  である。 $n_B$  は結合性軌道にある全電子数、 $n_A$  は反結合性軌道にある全電子数。結合次数が 0 では分子は生成しない。結合次数が大きくなるほど、分子内の原子どうしが強固に結合している、すなわち結合エネルギーが大きいことを表わす。

問 11 右図はイオン化エネルギー ( $I_p$ ) を表した図である。次の問に対して「軌道」をキーワードとして説明せよ。

- (1) Ne と Na を比較すると、後者の  $I_p$  が小さい理由を述べよ。
- (2) 希ガスについて原子番号が大きいほど  $I_p$  が小さな値になる理由を述べよ。
- (3) Be と B を比較すると、後者の  $I_p$  が小さい理由を述べよ。



問 12 (1) Na 原子のイオン化エネルギーは 496 kJ/mol, Cl 原子の電子親和力は 349 kJ/mol である。次の反応の反応熱はいくらか。発熱か吸熱かも示すこと。(g) は気体状態を示す。



(2) 気相における NaCl 分子の結合距離は  $2.36 \times 10^{-10} \text{ m}$  である。Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>の 1 対のイオンが無限に離れた状態から、この距離まで近づいたとき、ポテンシャルエネルギーは NaCl 分子 1.0 mol あたりいくらか。

問 13 (1) 次の化学種の結合エネルギーはどちらが大きいか。



(2) 上記(1)の理由を分子軌道のエネルギー準位および結合次数に着目し、説明せよ。

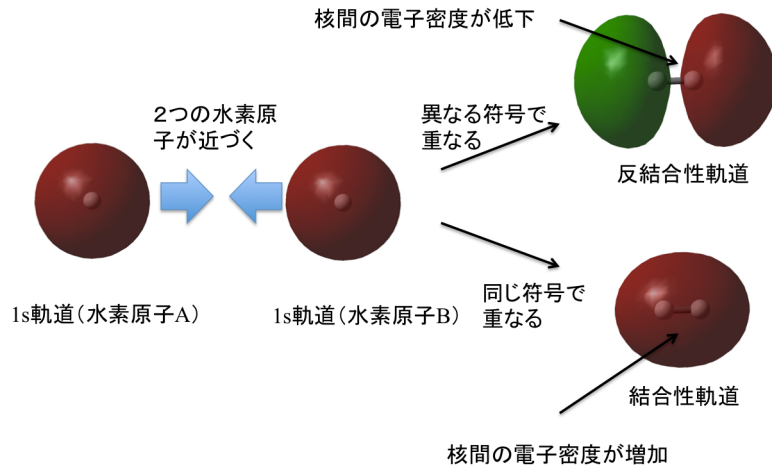
問 14 前問にならい、二原子分子 He<sub>2</sub> の分子軌道、電子配置、結合次数を示し、安定性を予想せよ。

問 補 1 水素原子の定常状態のエネルギー準位は下式で表される。ここで、 $n$  は主量子数、 $R_{\infty}$  はリュードベリ定数、 $h$  はプランク定数、 $c$  は真空中の光速である。基底状態 ( $n = 1$ ) にある水素原子から電子を無限遠方 ( $n = \infty$ ) に取り除くために必要な最小のエネルギー (水素原子のイオン化エネルギー) を eV 単位で求めよ。

$$E_n = -\frac{R_{\infty}hc}{n^2}$$

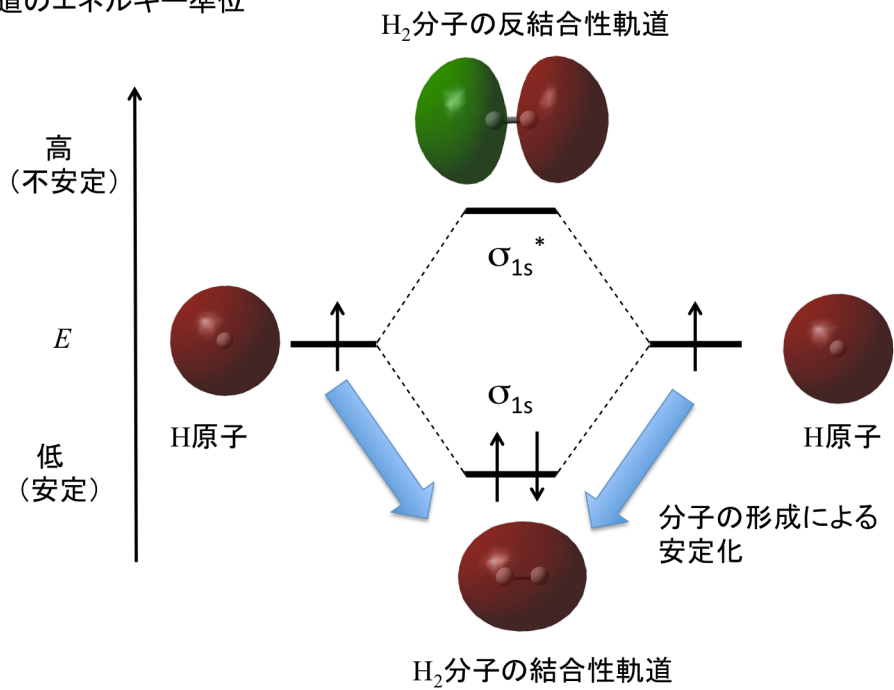


水素分子の分子軌道



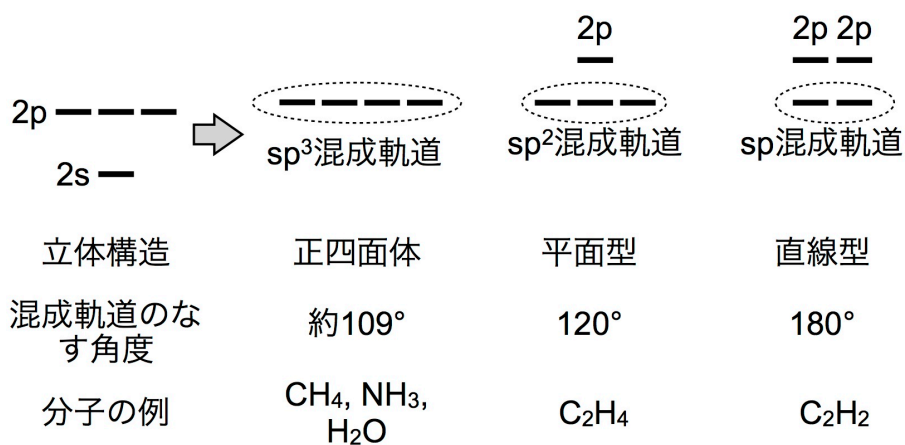
結合性軌道の電子は、原子核との引力により結合を形成させる。(共有結合)

分子軌道のエネルギー準位



## 1. 混成軌道

メタンやアンモニア，水の分子は正四面体型の3次元構造をとる。これは，s軌道とp軌道の価電子のエネルギーと軌道電子の方向性に起因する。2s軌道と2p軌道のエネルギーは小さいので，簡単に混ざり合って新しい軌道を作ることができる。これを混成軌道という。アンモニア NH<sub>3</sub> や水 H<sub>2</sub>O では、結合に関わっていない孤立電子対（または非共有電子対）が存在する。



問 15 (1)  $sp^3$  混成軌道は (ア) 個の (イ) 軌道と (ウ) 個の (エ) 軌道を組み合わせて得られる (オ) 個の等価な軌道である。(ア) ~ (オ) に適当な数字または記号を入れよ。

(2) アンモニア分子の立体構造を混成軌道の考え方を用いて説明せよ。

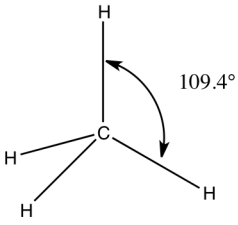
問 16  $sp^2$  混成軌道と  $sp^3$  混成軌道の違いを2つ挙げて簡潔に説明せよ。図を併用してもよい。

問 17 (1) エチレンの C-H 結合および C=C 二重結合に含まれる  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合の個数はそれぞれいくつか。

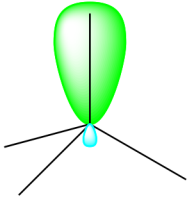
(2) エタンの CH<sub>3</sub> 基は C-C 結合を軸として互いに回転することができるが、エチレンの CH<sub>2</sub> 基は二重結合のまわりで回転することができない。この理由を述べよ。

問 18 次の分子中の□で囲んだ原子の混成軌道の名称をそれぞれ答えよ。

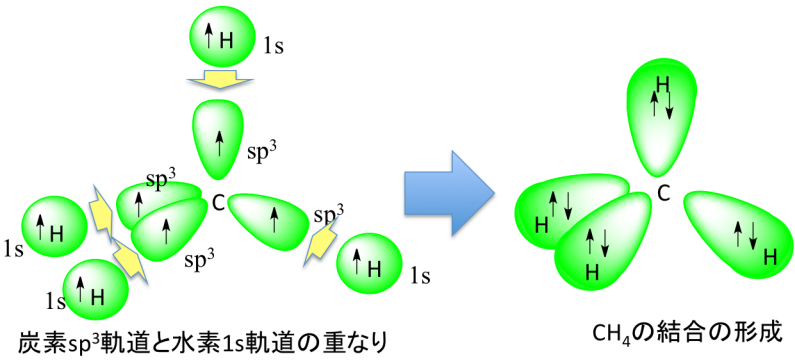
- (a)  $\square_2\text{H}_6$  (b)  $\text{CH}_3\square\text{H}=\text{CH}_2$  (c)  $\square_2\text{H}_2$  (d)  $\square\text{O}_2$  (e)  $\square\text{H}_3$



CH<sub>4</sub>の分子構造



1個のsp<sup>3</sup>軌道。  
正四面体の頂点方向に合計4個存在する。

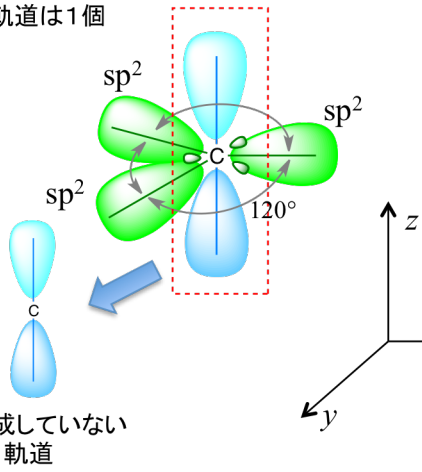


炭素sp<sup>3</sup>軌道と水素1s軌道の重なり

CH<sub>4</sub>の結合の形成

**sp<sup>2</sup>混成の炭素**

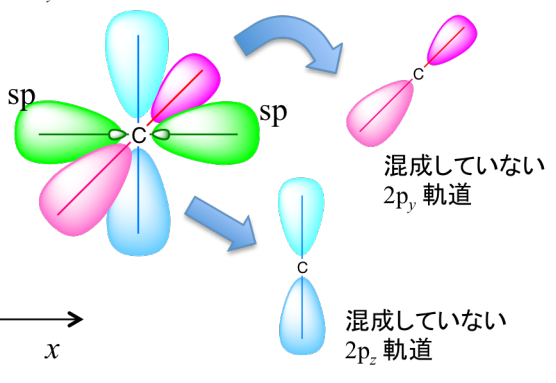
sp<sup>2</sup>軌道は3個  
2p<sub>z</sub>軌道は1個



混成していない  
2p<sub>z</sub>軌道

**sp混成の炭素**

sp軌道は2個  
2p<sub>y</sub>軌道, 2p<sub>z</sub>軌道は各1個



混成していない  
2p<sub>y</sub>軌道

混成していない  
2p<sub>z</sub>軌道

テキスト p. 83 を参照。

エチレン : sp<sup>2</sup>軌道はC-C, C-Hσ結合を、2p軌道はπ軌道を形成。

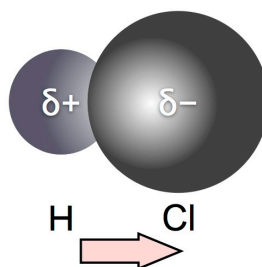
アセチレン : sp軌道はC-C, C-Hσ結合を、2つの2p軌道はそれぞれπ軌道を形成。

## 1. 電気陰性度

ポーリングは、分子内で原子が電子を引きつける力を電気陰性度とした。電気陰性度が最大の元素は、フッ素 F である。

AB 分子を考えると、A と B の電気陰性度の差が大きいほどイオン結合性が、小さいほど共有結合性が強い。

HCl では Cl 原子の方に  
負電荷がかたよっている



## 2. 永久双極子モーメント

電場のない状態でも電子雲のかたよりのある（分極という）分子を極性分子とよぶ。分極の程度を表わす尺度として、永久双極子モーメント  $\mu$  を用いる。

$$\mu = q \cdot \ell$$

$q$  は電荷  $1.602 \times 10^{-19}$  [C],  $\ell$  は原子間距離 [m] である。 $3.336 \times 10^{-30}$  C m を 1 D (デバイ; debye) を慣用的に用いる場合もある。

極性分子とは異なり、CO<sub>2</sub> やメタン、ベンゼンなどは双極子モーメントのゼロの無極性分子である。

問 19 (1) 塩化水素の H-Cl 原子間距離は  $1.3 \times 10^{-10}$  m, 永久双極子モーメントは  $3.7 \times 10^{-30}$  C m である。塩化水素のイオン性はいくらか。電気素量  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C とする。

(2) 次の分子のうち、永久双極子モーメントがゼロであるものをすべて選べ。

