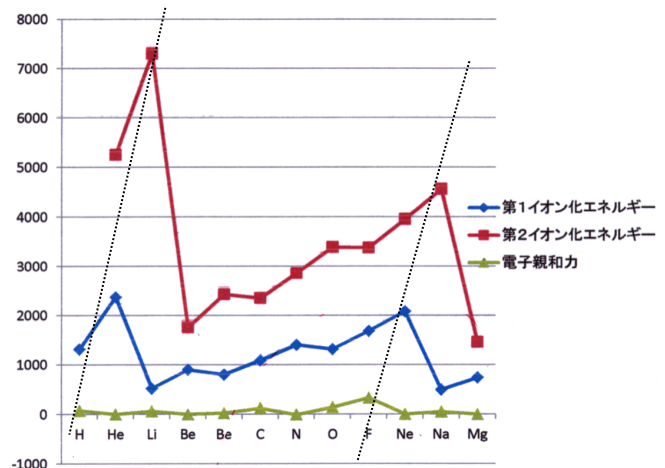


- [1] 導出略。結論は授業ノートの通りであるし、どの化学の教科書にも載っている：
軌道エネルギーは、 n^2 に反比例、 Z^2 に比例の負値である。比例定数は $(-)R$ である。
軌道半径は、 n^2 に比例、 Z に反比例。比例定数は a_0 である。
- [2] すべて水素類似型原子になるので、[1]で述べた依存性を利用して、
(1) R_∞ (2) $-4R_\infty$ (3) $4R_\infty$ (4) $-R_\infty/4$ (5) $a_0/3$ (6) $36R_\infty$
イオン化は外側の電子から失われていくので、(6)では、 ${}_6\text{C}^{5+}$ の電子配置は $1s^1$ である。
- [3] 動径分布関数 $f=r^2\psi^2$ である (煩雑を避け、規格化因子等 4π は落として書いた)。
次に、 $df/dr=0$ を解く。計算は慎重に。 $r>0$ 領域で増減表を作成して、極大か極小か、最大かを言い当てる。
1s 軌道について、極小 $r=0$, 極大 $r=a_0/Z$ 。
2s 軌道について、極小 $r=0$, 極大 $r=(3-\sqrt{5})a_0/Z$, 極小 $r=2a_0/Z$, 極大 (最大) $r=(3+\sqrt{5})a_0/Z$ 。
「理工系のための化学基礎」 p.64、図 3.20 下半分を参照されたい。
- [4] 図 1.13 参照。全部書け、とのことです。2s, 3s, 3p などをお忘れなく。 $n=1$ は 1 個、 $n=2$ は 4 個、 $n=n$ では n^2 個書いて下さい。
位相について色分けしてください (山=白、谷=黒とか。プラス・マイナスは誤解の元なので避ける)。さらに、(n-1)枚の節面の存在、角度部分では 1枚の節面の存在にも留意頂きたい。2s, 3s にはそれぞれ、同心球面状に 1、2つの節面がある。
3p には一つの垂鈴型の内側に節面があって(マトリョーシカ人形のような)、角度成分の持つ 1枚の節面と併せて 2つの節面となる。2p は角度成分に 1枚の節面があるので、垂鈴の内側に動径方向の節はない。2s の節面構造と比べてちょっとした落とし穴です。



- [5] ピークを持つ原子に言及すると、 $-EA$ は 17 族で、 IE^1 は 18 族で、 IE^2 は 1 族で最大。
すなわち、図中の黒破線の関連に気付くと、Slater による説明の論理で、電子親和力が第ゼロ次イオン化の逆反応であるとしたことが了解できる。

「1 族、17 族の個別の説明」ではなく、「統合的に全体を捉える」センスを磨こう。



- [6]

ボ-アモデルでは、

$$\Delta E = h\nu = \frac{-me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) Z^2$$

$$= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) Z^2$$

$$\text{また } \Delta E = h\nu c \text{ より}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch} = \frac{me^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) Z^2 = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) Z^2$$

$$\text{レザン効果により } Z^2 = (Z-S)^2 \quad (S \text{ はレザン定数})$$

$$\text{よって } \sqrt{\tilde{\nu}} = \sqrt{R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)} (Z-S)$$

K系列のとき $n_1 = 1, n_2 = 2, Z-1 = Q_K$ を代入すると

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = Q_K \left(\frac{3}{4} R \right)^{1/2} \quad (R = \nu_0)$$

L系列のとき $n_1 = 2, n_2 = 3, Z-7.4 = Q_L$ を代入すると

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = Q_L \left(\frac{5}{36} R \right)^{1/2} \quad (R = \nu_0)$$

とすれば、Moselyの式と一致する。

- [7] (i) $^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow ^{17}\text{O} + (^1\text{H})$ (ii) $^9\text{Be} + ^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C} + (n)$
 (iii) $^{27}\text{Al} (n, (p)) ^{27}\text{Mg}$ (iv) $^9\text{Be} (p, \alpha) (^6\text{Li})$ (v) $^{209}_{83}\text{Bi} + ^{70}_{30}\text{Zn} \rightarrow (^{278}_{113}\text{Nh}) + n$

- [8] $N/N_0 = \exp(-\lambda t)$ と $1/2 = \exp(-\lambda \tau)$ の連立から、 $\tau = 1.70 \text{ d}$.

追加問題「演習無機化学」第二版、田中・平尾・中平ら著、東京化学同人（2017）から

例題 1・11: スレーター則 スレーター (Slater) は有効核電荷 Z_{eff} を求める経験則を以下のように提案した。

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

ここで S は遮蔽定数であり、 S はつぎの①～⑤の規則によって導かれる。

- ① 軌道を $[1s][2s, 2p][3s, 3p][3d][4s, 4p][4d][5s, 5p] \dots$ のように分類し、 $1s$ 軌道から順に外側のグループに電子が配置されるとする。
- ② 注目する電子より外側の軌道にある電子による遮蔽は無視する。
- ③ 注目する電子と同じグループにある他の電子からの寄与は、電子 1 個につき 0.35 とする ($1s$ 軌道の場合は 0.3)。
- ④ 注目する電子が s と p グループにあるときは、主量子数が 1 小さい電子からの寄与は 1 個につき 0.85 とし、その他の内側の電子からの寄与は電子 1 個につき 1.00 とする。
- ⑤ 注目する電子が d または f グループにあるときは、それより内側にある電子からの寄与は電子 1 個につき 1.00 とする。

Ca の電子配置が $[\text{Ar}]3d^2$ ではなく $[\text{Ar}]4s^2$ であることを、有効核電荷に基づいて説明せよ。

解答

$[\text{Ar}]3d^2$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$) の場合：

$$Z_{\text{eff}} = 20 - (0.35 \times 1) - (1.00 \times 18) = 1.65$$

$[\text{Ar}]4s^2$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$) の場合：

$$Z_{\text{eff}} = 20 - (0.35 \times 1) - (0.85 \times 8) - (1.0 \times 10) = 2.85$$

以上の結果から、 $4s$ 軌道の電子の方が有効核電荷は大きく、核からより強く引きつけられエネルギーが低くなるため、先に $4s$ 軌道に入ることになる。