

化学概論 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  $E = h\nu = hc_0/\lambda$  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。

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 次の電子のド・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。

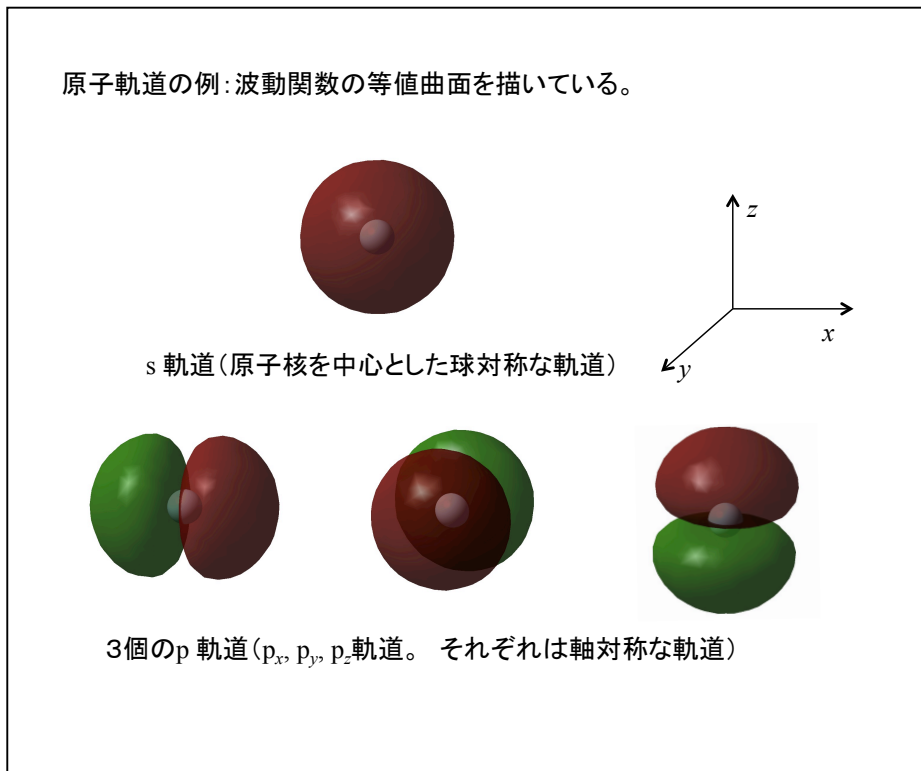
p 軌道はエネルギー準位が等しい3個の軌道からなる。(例えば 2p は  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ )

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

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



- 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。

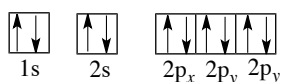
- 問 7
- (1) 最外殻の電子が  $(n, l, m) = (3, 0, 0)$  の軌道にのみ存在する原子の原子番号を記せ。1 つとは限らない。
  - (2) 最外殻の電子配置が次のように表される原子は周期表のどの族に属するか。 $n$  は主量子数を、s, p は軌道を表す。



### 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

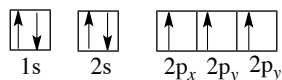
- 1) 「 $n, l, m$  が同一の軌道に許される電子数は、スピンの異なる 2 個のみである。」(パウリの排他律) 例えば下図のように 1 つの軌道に入る電子の最大数は 2 であり、異なるスピンの対をつくる。



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)



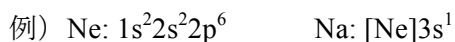
例：チッ素の電子配置

#### 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。

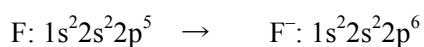
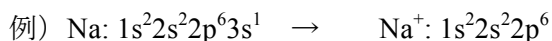
#### 電子配置の表記法

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。



#### 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。

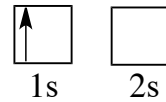


問 8 (1) 次の用語を説明せよ。

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 8(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。