

化学基礎論 C

第6回

第5回 2-2 原子軌道の形状

2-3 電子スピン

2-4 水素型原子軌道のエネルギー、波動関数

第6回 2-5 多電子原子

2-6 なぜ $s < p < d < f$ のか.

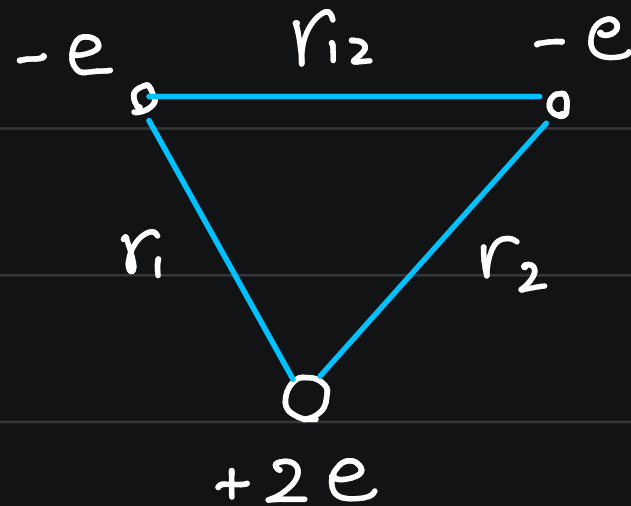
「遮蔽」、
「貫入」、
「有効核電荷」

2-7 電子配置

2-8 原子の周期的性質

2-5 多電子原子

・ ヘリウム原子



ラプラシアン
二乗

$$\nabla_i^2 = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right\}$$

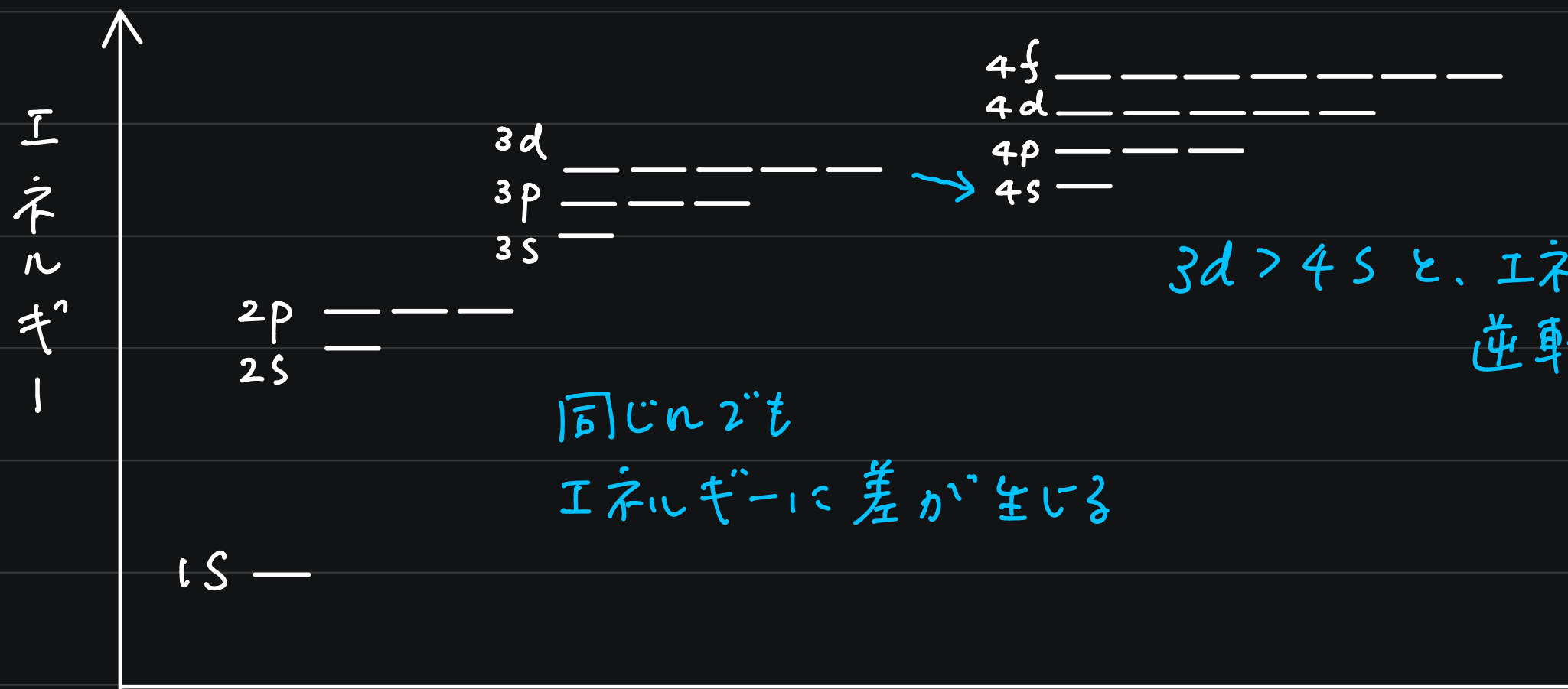
$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\text{電子1のハミルトニアン}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\text{電子2のハミルトニアン}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{電子間反発項}}$$

電子1のハミルトニアン 電子2のハミルトニアン 電子間反発項

・ n 電子原子では $\frac{n(n-1)}{2}$ 個の電子間反発項が加わる

2-6 一般の原子の軌道エネルギー

電子が2個以上



同じnでも
エネルギーに差が生じる

3d > 4s と、エネルギーの順序が
逆転する (Z ≥ 21 から)
Sc から

○ 同じnの軌道では $s < p < d < f$ ↔ 水素型では $s = p = d = f$
(-電子のとき)

2-7 なぜ 多電子原子 では 軌道エネルギー が $s < p < d < f$ なのか？

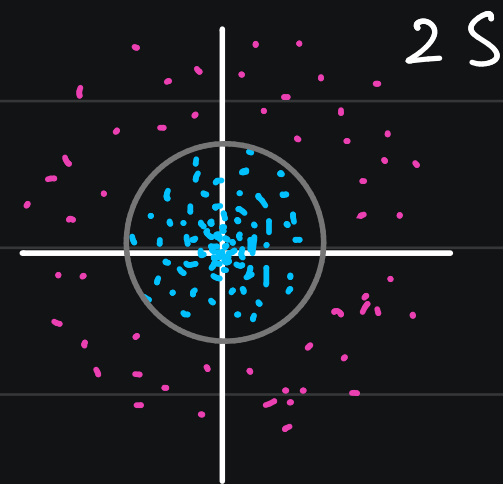
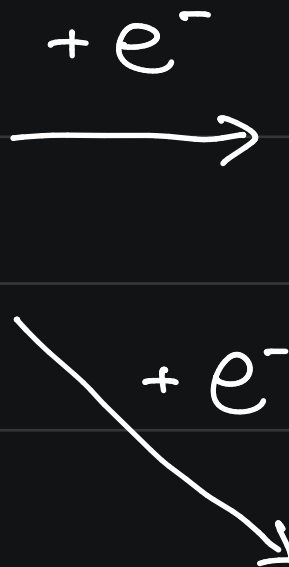
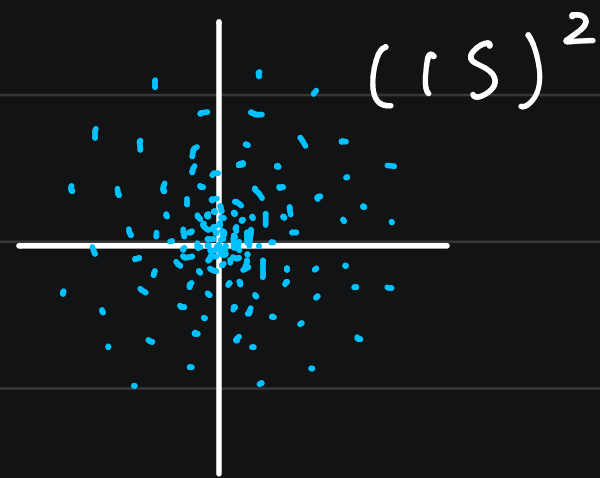
${}^3\text{Li}$ を考える = 3電子

① 最初の2電子 \rightarrow $1s$ に入る

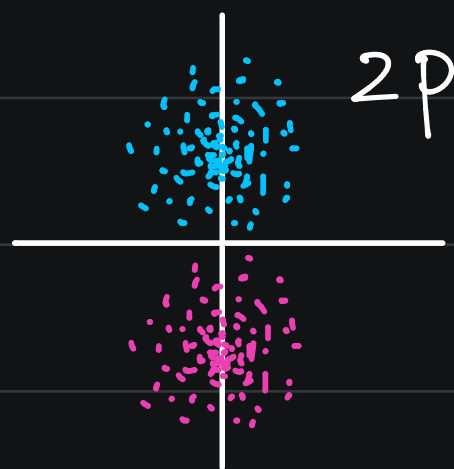
② 3番目の電子 \rightarrow $2s$ か $2p$ に入る。どちら？

||

この電子は 核電荷(+3) と $(1s)^2$ の負電荷を感じる



核上に
存在する
(貫入が大)
(penetration)



核上に
存在しない
(貫入が小さい)

核電荷は $(1s)^2$ により

しゃへい (shielding) されている

核電荷より小さい「有効核電荷」に

おきかえることが出来る。 Z_{eff}

$2s$ が感じる $Z_{eff} > 2p$ が感じる Z_{eff}

($2s$ の方が核の近くに存在するから)

⇒ $2s$ の方がより低いエネルギーを持つ

$$E_n = - \frac{hcR Z_{eff}^2}{n^2}$$

◦ 一般に同じ主量子数の軌道では

	s	p	d	f
$l =$	0	1	2	3
核付近での 存在確率	大	←→		小
Z_{eff}	大	←→		小
軌道エネルギー	低	←→		高

2-8 電子配置の規則 3つのルール

- ルール 1 エネルギーの低い原子軌道から順に電子が入る
軌道エネルギーの順番のみつけ方 (ただし例外あり)

$n = 1$	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f	(5g)	
6	6s	6p	6d	(6f)	()	()
7	7s	7p	(7d)	()	()	() ()

○ルール2 一つの軌道に2つまで電子が入る

電子はスピンを持ち、 $\uparrow\downarrow$ のように対になるように入る
(Pauli 則)

	1s	2s	電子配置
H	—	—	(1s) ¹
He	—	—	(1s) ²
Li	—	—	(1s) ² (2s) ¹
Be	—	—	(1s) ² (2s) ²

・ル-ル3 同じエネルギーの軌道が複数個あるとき、
 まず別々の軌道に1個ずつ電子が入る
 このとき スピンは同じ方向を向く
 (Hund 則)

2p ブロック 元素	1s	2s	2p			不対電子数
₅ B	—	—	—	—	—	0
₆ C	—	—	—	—	—	0
₇ N	—	—	—	—	—	0
₈ O	—	—	—	—	—	0
₉ F	—	—	—	—	—	0
₁₀ Ne	—	—	—	—	—	0

2-9 原子の周期的性質

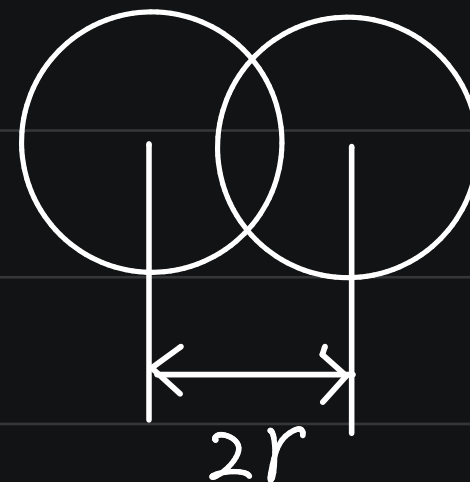
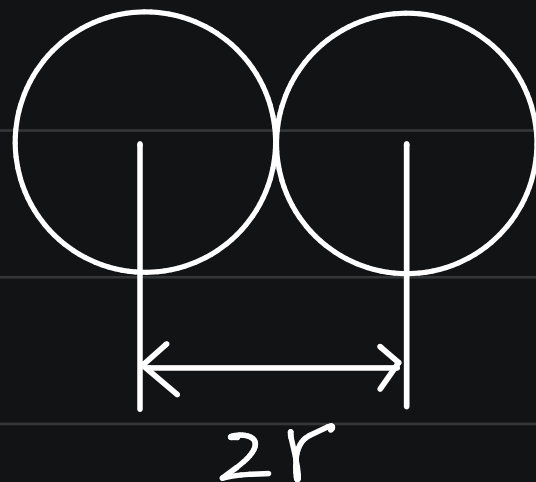
(1) 原子半径

金属元素 → 金属結合半径

(単体の結晶中の原子核間距離/2)

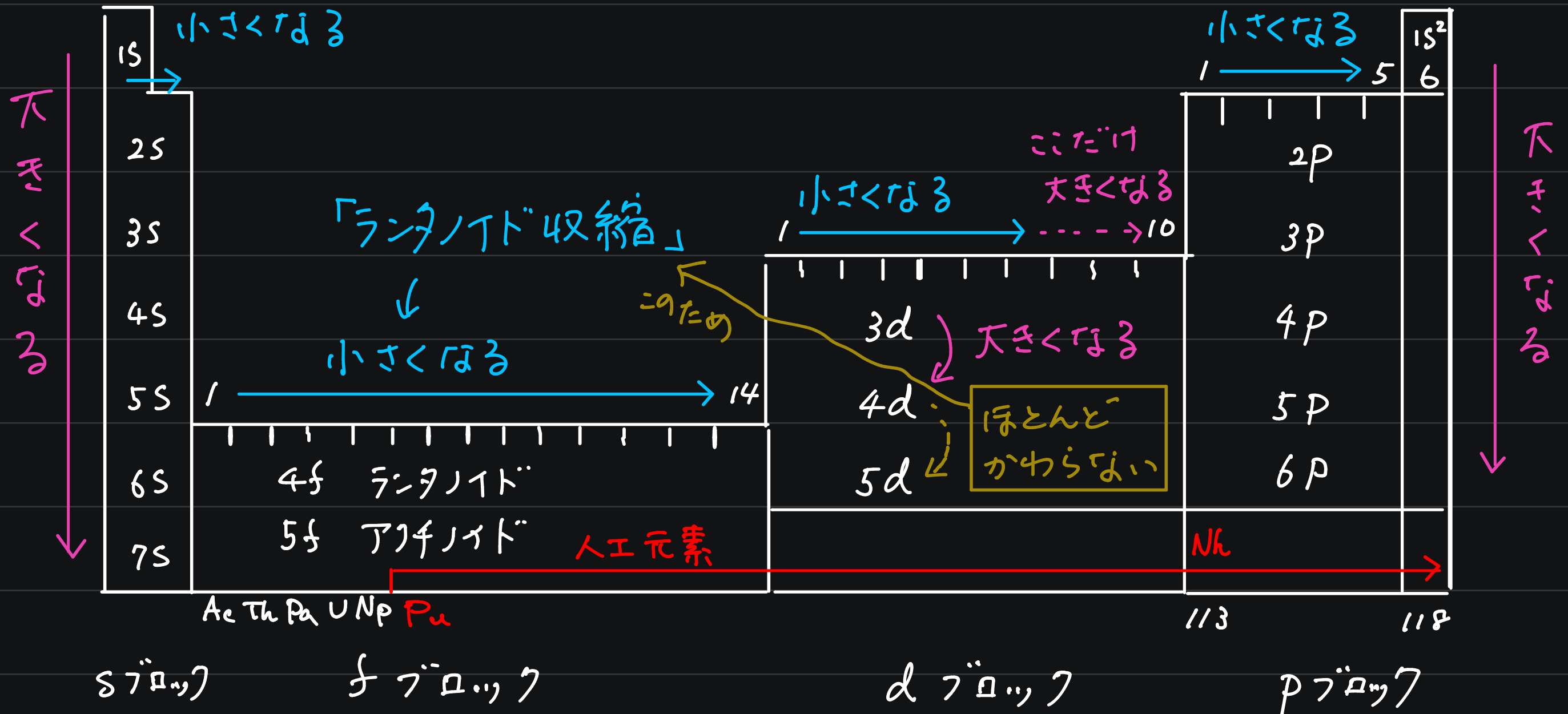
非金属元素 → 共有結合半径

(共有結合分子内の原子核間距離/2)



原子半径の周期的性質

非短縮型周期表

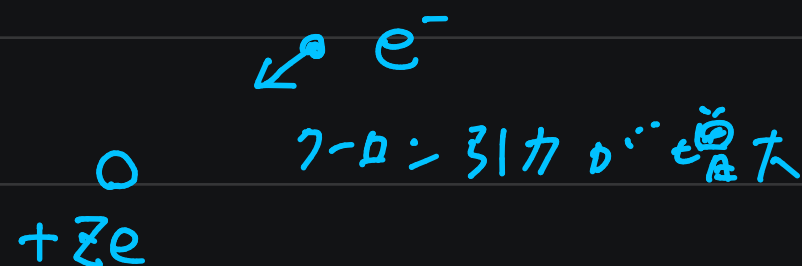


疑問

なぜ同じブロック中で原子番号が大きくなるほど原子半径が小さくなるのか？

◦ 同じブロック内では同種の原子軌道に電子が入っていく

◦ 核電荷は順に大きくなる



◦ その軌道は順に小さくなる (原子軌道 = 電子の入れ物が小さくなる)

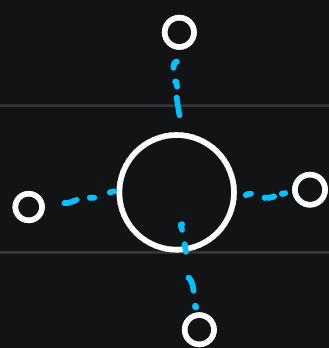
→ 順に原子半径が小さくなる

(2) イオン半径

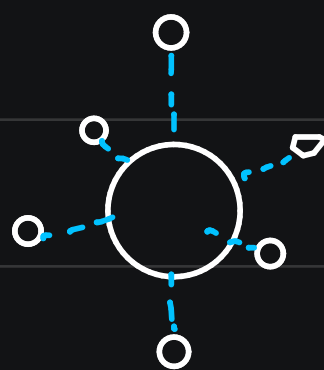


正電荷が増すと小さくなる

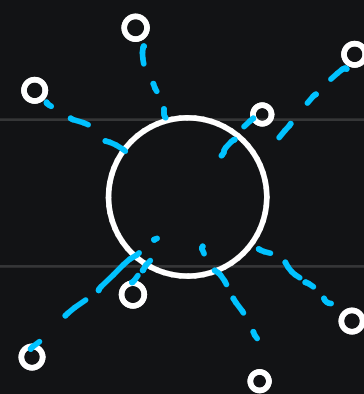
②



4 配位



6 配位



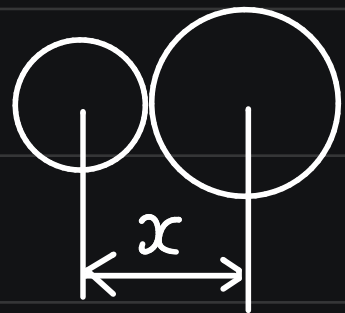
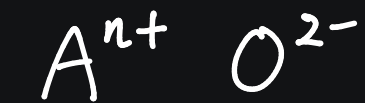
8 配位

イオン半径の表で
調べるときは配位数の
違いに注意する

同じイオンでも配位数が多いほど大きい
(隣接する原子数)

③ イオン半径の決め方 実験的に決められている

酸化物において $A_x O_y$ $\text{pm} = 10^{-12} \text{m}$



$$x = r_{A^{n+}} + r_{O^{2-}}$$

$r_{O^{2-}}$ を 140 pm と定義する

$A_x O_y$ の結晶構造解析

イオン性固体 ← $r_{A^{n+}}$ を決める

$A_x B_y$ の $r_{B^{m-}}$ を

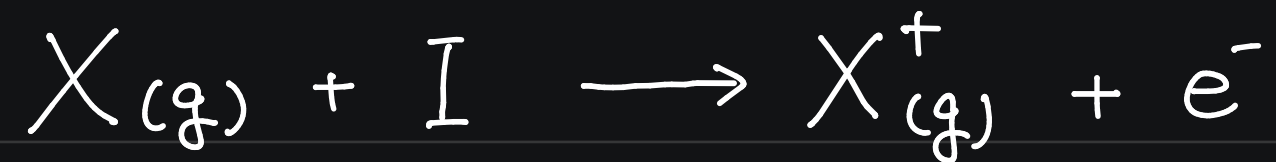
決める

アニオン

カチオン

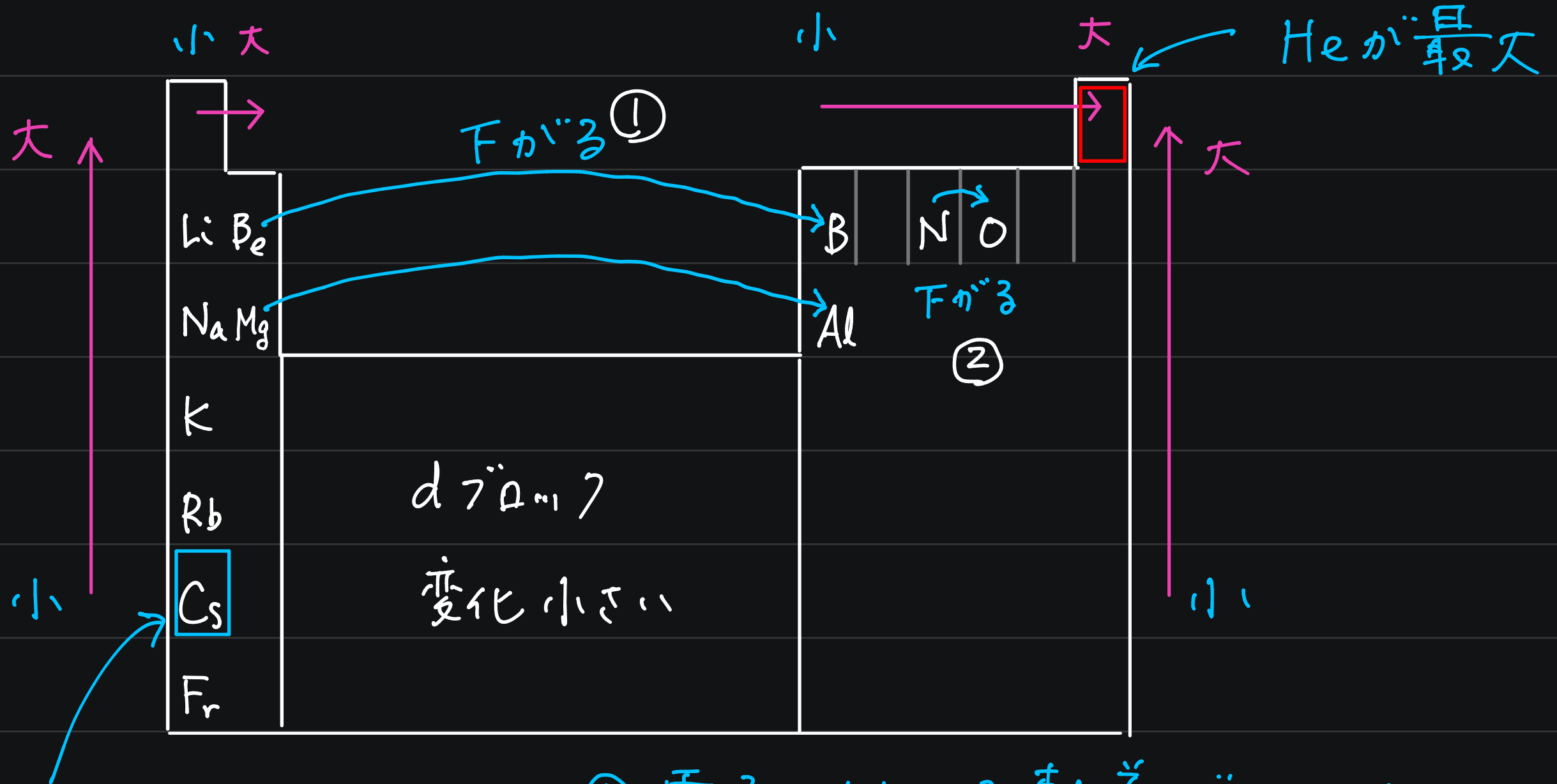
(3) イオン化エネルギー I Ionization Energy
(Potential)

原子から電子を1個取り去るのに必要なエネルギー



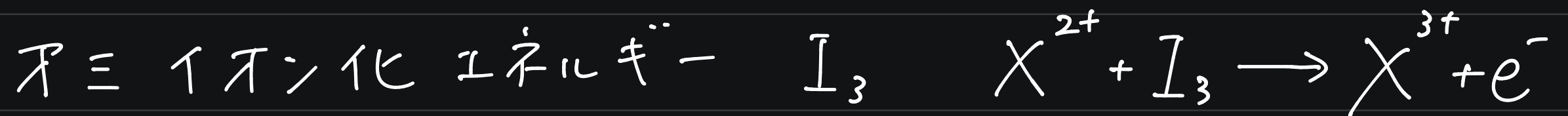
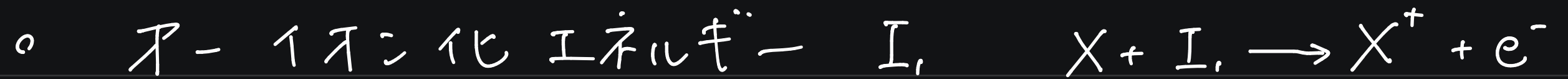
- I が大きい : 電子をとりにくい 貴ガス, ハロゲン
- I が小さい : とりやすい アルカリ金属, アルカリ土類

イオン化エネルギーの傾向



Cs が最小
(Fr は等しく大きい)
フランチウム

- ① 電子がぬける軌道が 2s から 2p に
かわるから (3s から 3p)
- ② $(2p)^3$ が安定子の 2 電子がぬけにくい
 $(2p)^4$ からは電子がぬけやすい



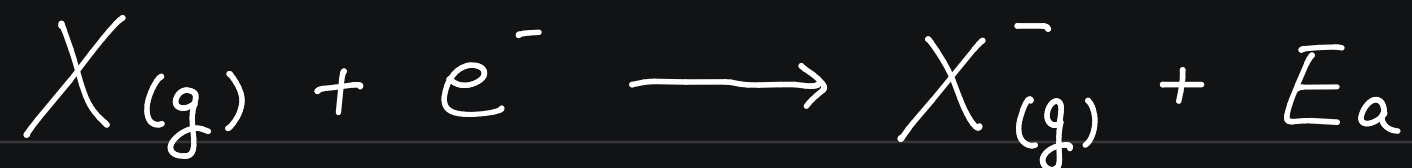
$$I_1 < I_2 < I_3$$

小 \longrightarrow 大

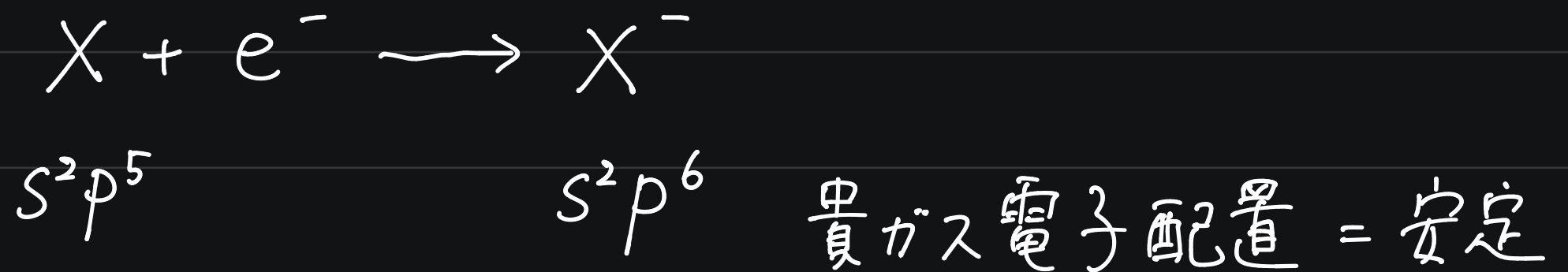
正電荷が大きいものから e^- を引きぬく方が難しくなる。

(4) 電子親和力 E_a Electron Affinity

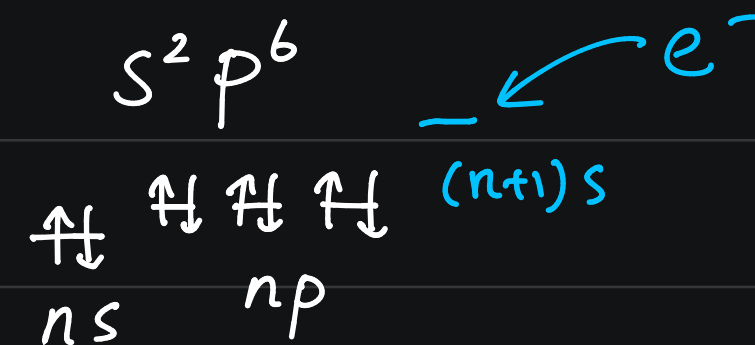
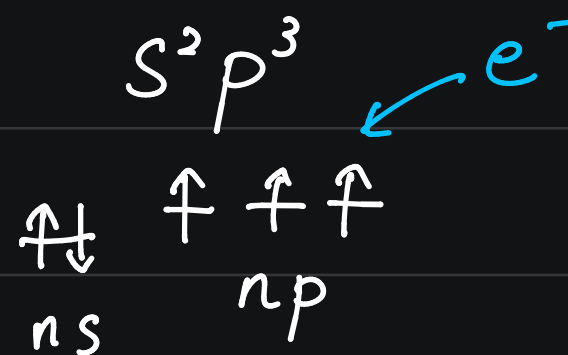
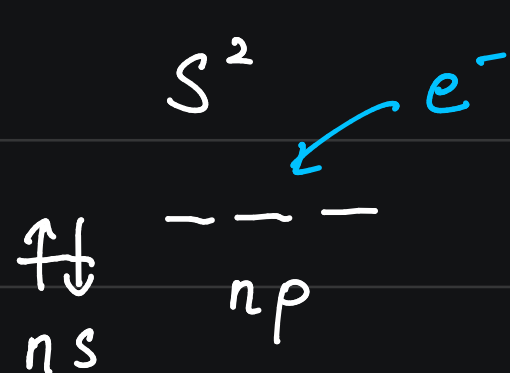
。原子が電子を1個取り込むときに放出するエネルギー



。 E_a が大きい : $F = \text{オンになりやすい}$ ハロゲンなど



○ 原子に閉殻又は半閉殻をもつ原子では E_a は 小さい か 負値



He	-48	kJ mol^{-1}	N	-8	貴ガス	Ne	-116
Be	0		P	72		Ar	-96
Mg	0					Kr	-96
Ca	+2					Xe	-77

宿題

1 教科書 p90 ~ p100 を読む

2 復習問題

2.3B, 2.4B, 2.5B, 2.6B, 2.7B

を解き、CLEに提出する。