

化学概論 第10回

化学結合、分子の形成

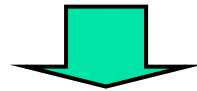
多電子状態を表す4つの量子数

主量子数	$n = 1, 2, 3, \dots$
方位量子数	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
磁気量子数	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$
スピン量子数	$m_s = \pm \frac{1}{2}$

多電子原子の電子状態： n, l, m, m_s の4つの量子数で記述

多電子原子のポテンシャル

中心力場近似: 原子核と他の電子のポテンシャルを、
遮蔽された中心力場と近似する



一電子問題に帰着

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\dots$$

有效原子番号

有效原子番号: $Z_{eff} = Z - \sigma$ σ 遮蔽定数

表 3-4 有效原子番号

原子 (Z)		Z_{eff}	原子 (Z)		Z_{eff}
H (1)	1s	1.00	Na (11)	1s	10.63
He (2)	1s	1.69		2s	6.57
Li (3)	1s	2.69		2p	6.80
	2s	1.28		3s	2.51
C (6)	1s	5.67	Cl (17)	1s	16.52
	2s	3.22		2s	11.43
	2p	3.14		2p	12.99
O (8)	1s	7.66		3s	7.07
	2s	4.49		3p	6.12
	2p	4.45			

原子軌道エネルギー

3d: 遮蔽の影響が強い



原子番号が増えても
あまりエネルギーレベルが
減らない



4sの方が低エネルギーの
場合がある

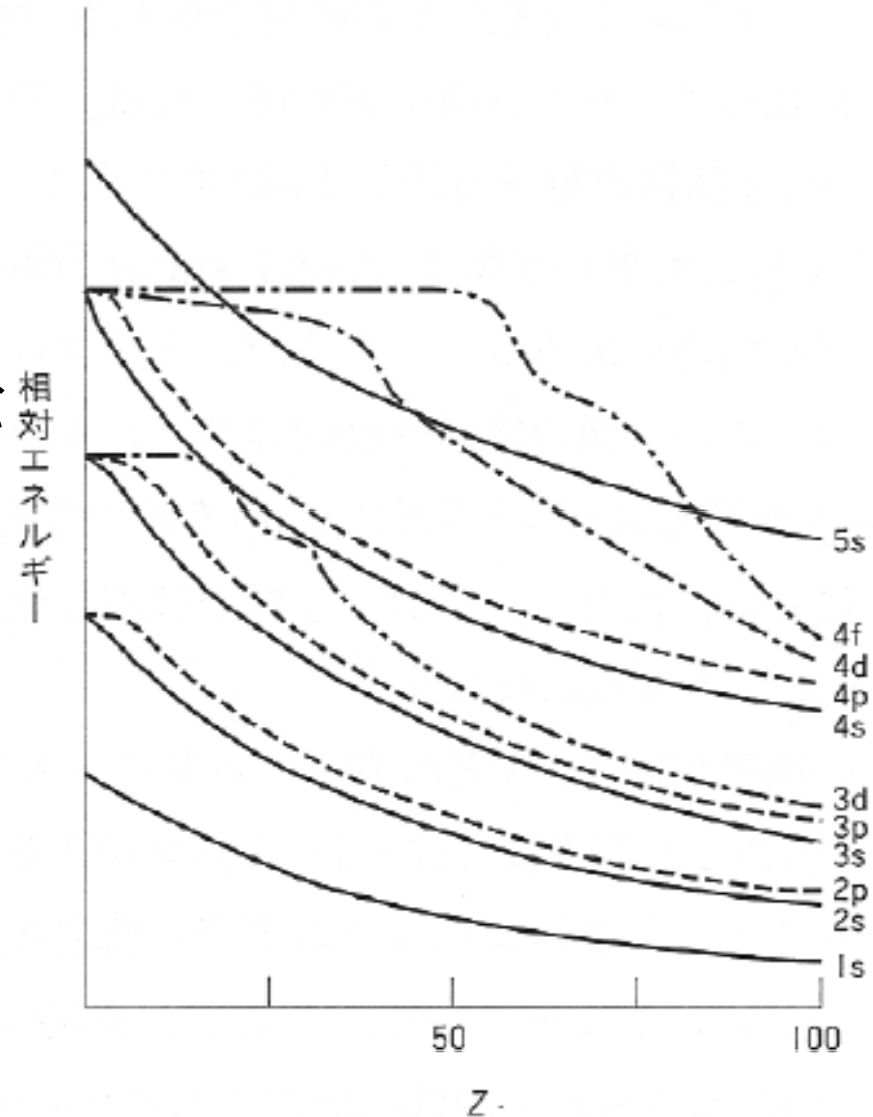


図 3-16 原子軌道のエネルギーの原子番号によるちがひ。

パウリの排他原理

4つの量子数の組で表される状態を、2つ以上の電子が占有できない



W. Pauli

表 3-5 種々の軌道における電子分布

n	l	m	m_s	占める電子の数
1	0	0	$\pm 1/2$	2
2	1	+1	$\pm 1/2$	2
		0	$\pm 1/2$	
		-1	$\pm 1/2$	6
3	1	+1	$\pm 1/2$	2
		0	$\pm 1/2$	
		-1	$\pm 1/2$	6
	2	+2	$\pm 1/2$	2
			$\pm 1/2$	
			0	$\pm 1/2$
		-1	$\pm 1/2$	
		-2	$\pm 1/2$	

構成原理

原子番号Zの原子の電子配置が決まっているとき、原子番号Z+1の原子については、新たにつけ加わる1個の電子に、空いている軌道のうち**エネルギーの最も低い軌道の量子数**を割り当てる。

エネルギーの低い順に、

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

H: $1s^1$

He: $1s^2$

Be: $1s^2 2s^2$ Li: $1s^2 2s^1$ B: $1s^2 2s^2 2p^1$... Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

構成原理

H: $1s^1$

Be: $1s^2 2s^2$

Li: $1s^2 2s^1$

B: $1s^2 2s^2 2p^1$

...

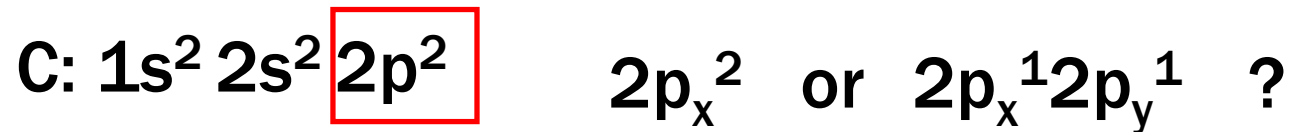
He: $1s^2$

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

閉殻構造

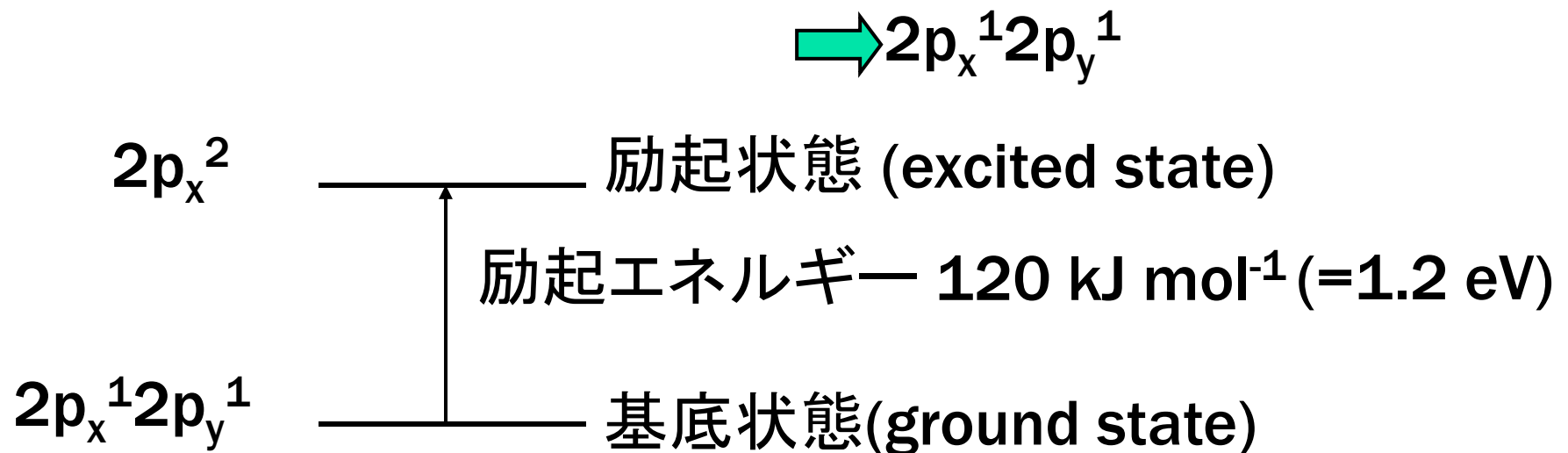
化学的に安定

フントの規則

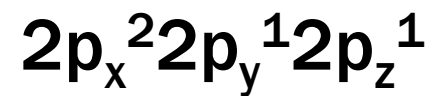
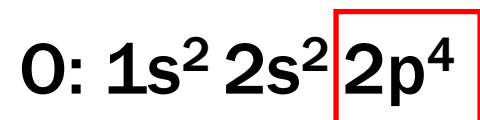
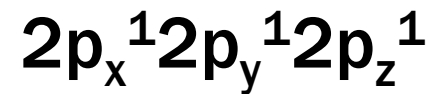
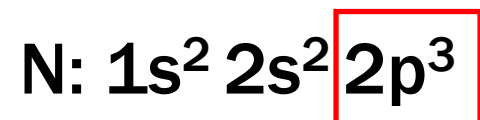


フントの規則(Hund's rule)

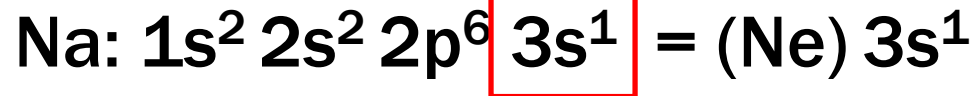
エネルギーの等しい軌道に電子が満たされていくとき、静電反発力を緩和するため電子はできるだけスピンの平行になるように分布する。



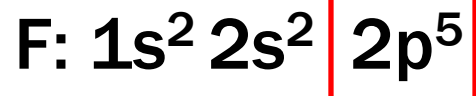
フントの規則



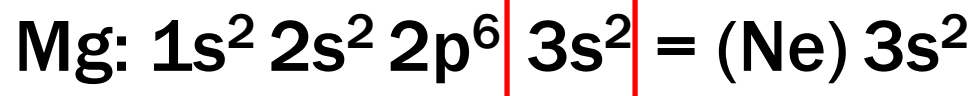
Ne閉殻構造



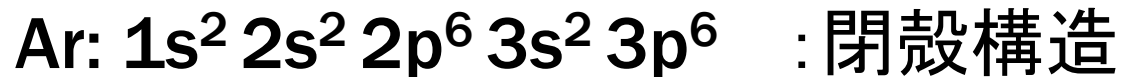
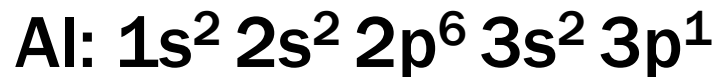
電子を1個放出してNa⁺イオンになりやすい



電子を1個取り込んでF⁻イオンになりやすい

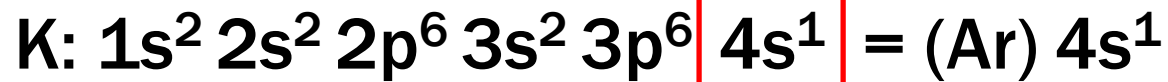


電子を2個放出してMg²⁺イオンになりやすい

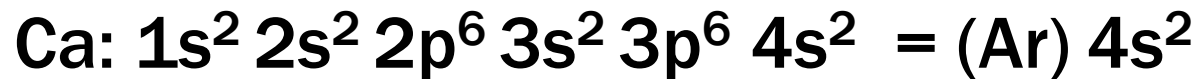


Ar型

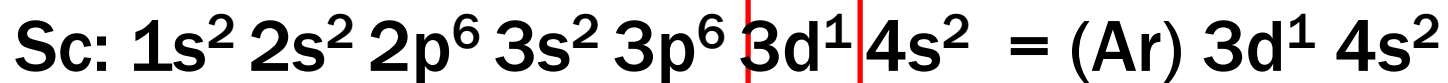
4s < 3d



電子を1個放出して K^+ イオンになりやすい



電子を2個放出して Ca^{2+} イオンになりやすい



第一遷移元素Sc~Zn

Sc ~ Zn: ほとんどが(Ar) 3d^x 4s²の配置

例外 Cr: (Ar) 3d⁵ 4s¹

Cu: (Ar) 3d¹⁰4s¹

Mn: (Ar) 3d⁵ 4s² 3d軌道の5個の電子のスピンは
全て平行

3d⁵状態は安定: Mn: (Ar) 3d⁵ 4s² → Mn²⁺: (Ar) 3d⁵

Fe: (Ar) 3d⁶ 4s² → Fe³⁺: (Ar) 3d⁵