

無機化学 第二回

1. 4つの量子数（プリント穴埋め）

2. 電子の電子配置と構成原理の例外

3. 遮蔽, 有効核電荷

4. スレーターの規則

電子は, 存在する場所によって中心正電荷
(陽子)から受ける力が異なる

→ 有効核電荷 → 計算(第一回レポート)

5. 混成軌道

メタンが正四面体であるのは? → sp^3 混成軌道

アンモニアの分子形は? → sp^3 混成軌道

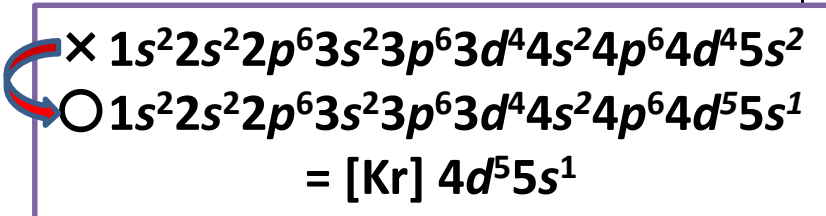
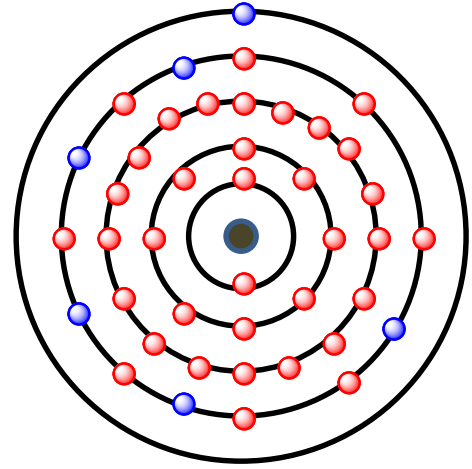
2. 電子の電子配置と構成原理の例外

Keyword:

閉殻, 半閉殻

42Mo

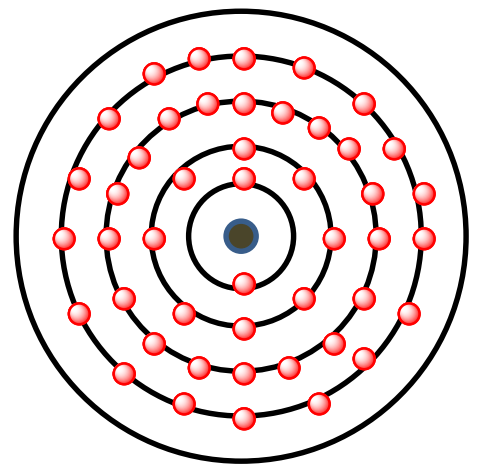
例外



主量子数 (n)	1s	2s	2p	3s	3p	3d		4s	4p	4d	4f
K 1											
L 2											
M 3											
N 4											
O 5											

46Pd

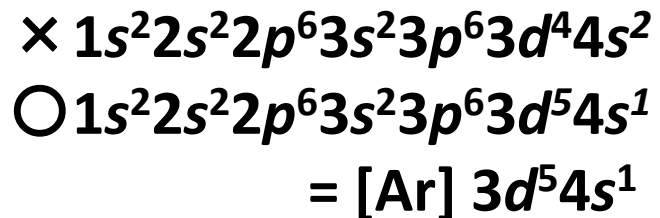
例外



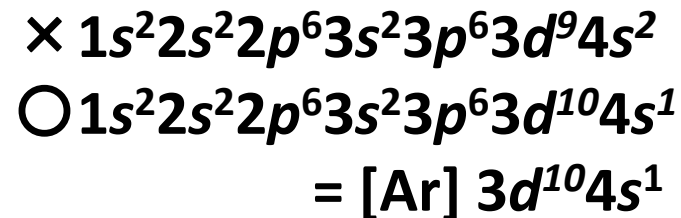
	主量子数 (<i>n</i>)	1s	2s	2p	3s	3p	3d		4s	4p	4d		4f
K	1												
L	2												
M	3												
N	4												
O	5												

構成原理の例外 (第4周期)

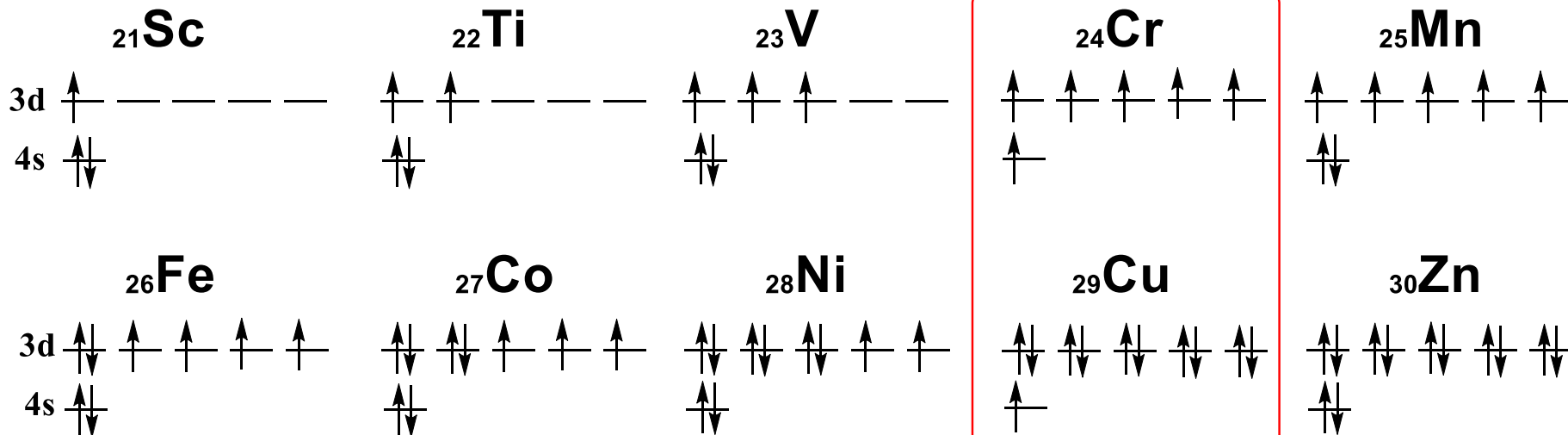
${}_{24}\text{Cr}$



${}_{29}\text{Cu}$



3d軌道が



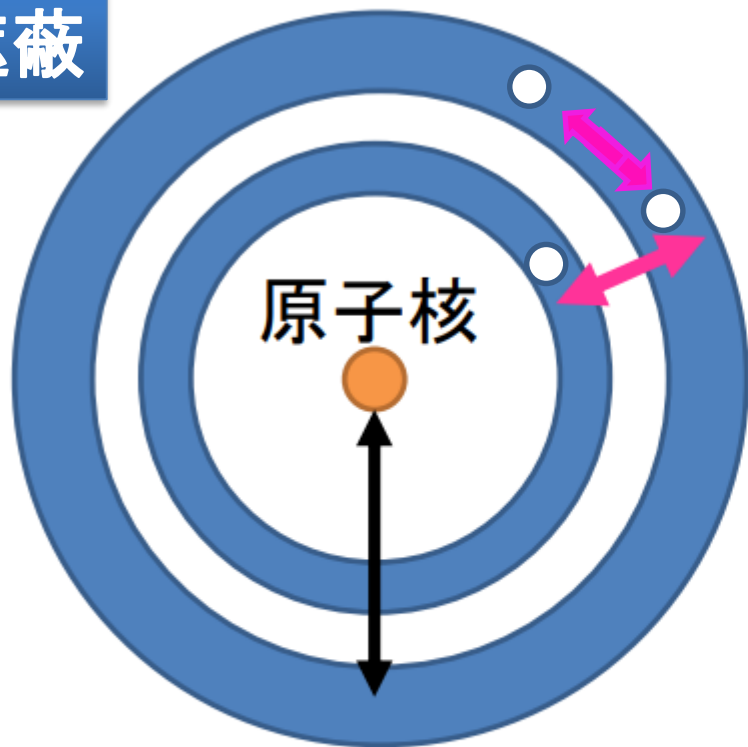
3d軌道が

3. 遮蔽効果, 有効核電荷

4. スレーターの規則

Text p.19, 20

遮蔽



クーロン引力
(エネルギーを低く)

クーロン反発
(エネルギーを高く)

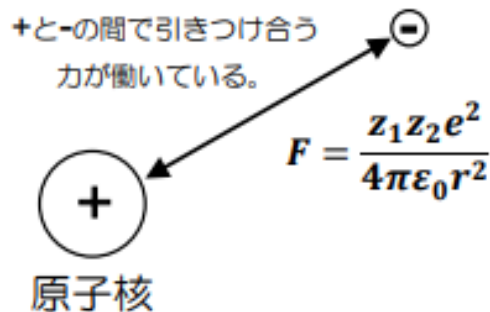
電子が受けている力

原子核からのクーロン引力

+

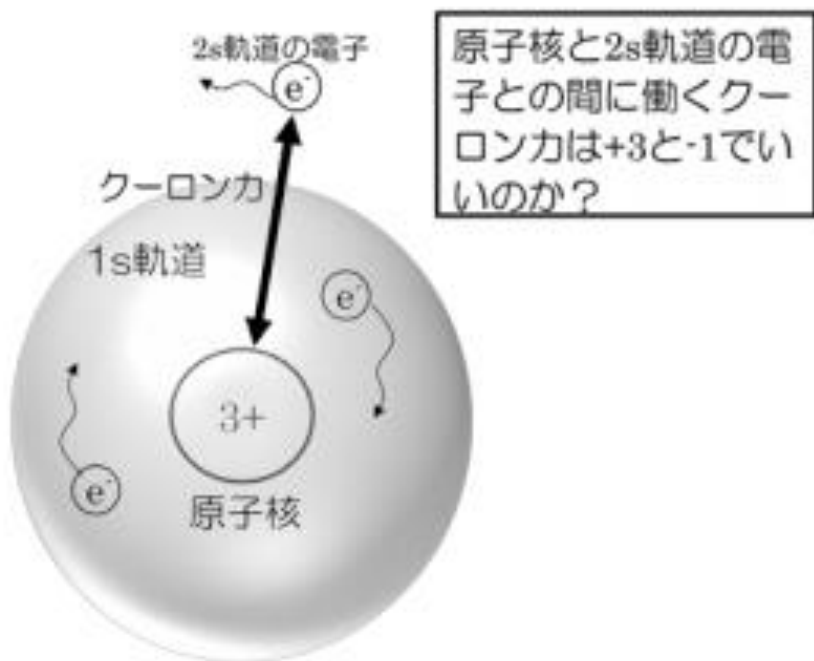
内側の電子によるクーロン反発

→ 電子によって原子核の
電荷が打ち消される(小さいと感じる)

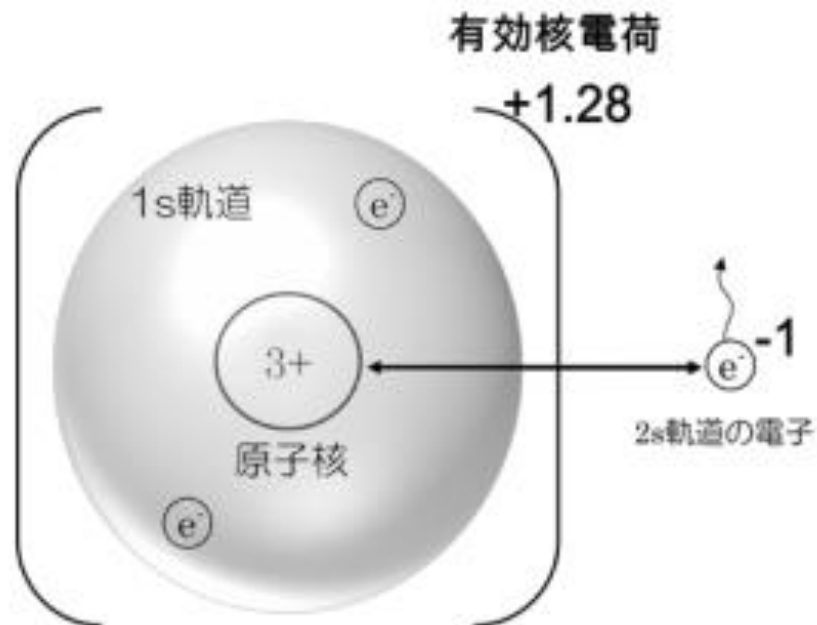


有効核電荷:
各電子が受け取る実質的な電荷

有効核電荷の考え方

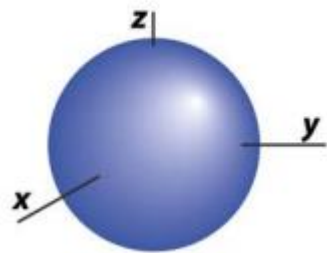


Li原子の模式図



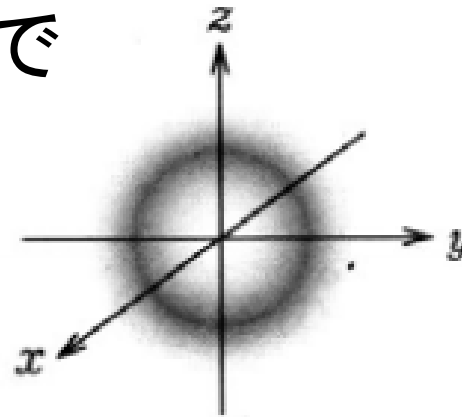
計算で求められた2s電子の有効核電荷
→スレーターの規則で概算できる
(テキストp.20)

貫入



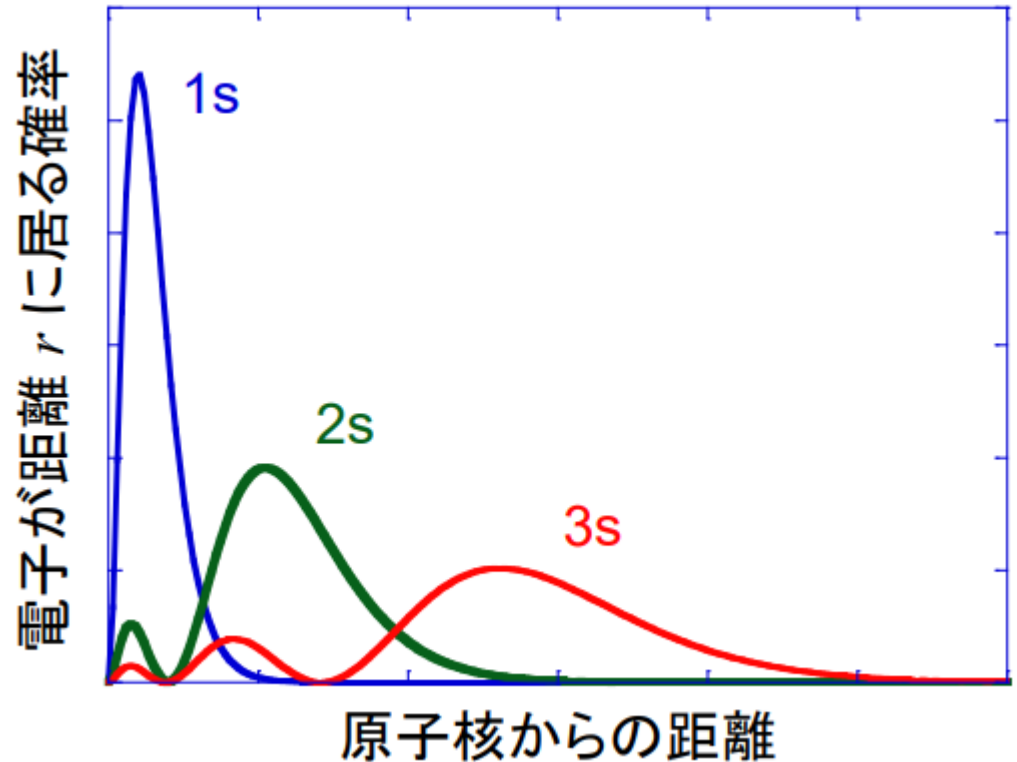
1s 軌道

yz平面で切ると

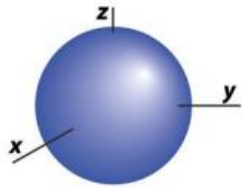


1s 軌道の密度分布

電子雲の図は最も電子密度の高いところを線で描いている（その線内の領域が電子の存在領域）

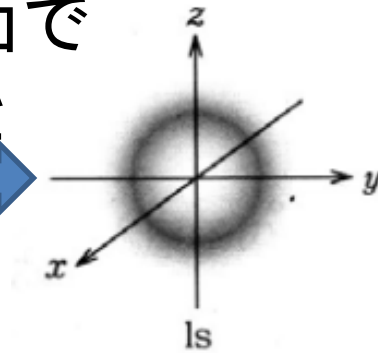


貫入



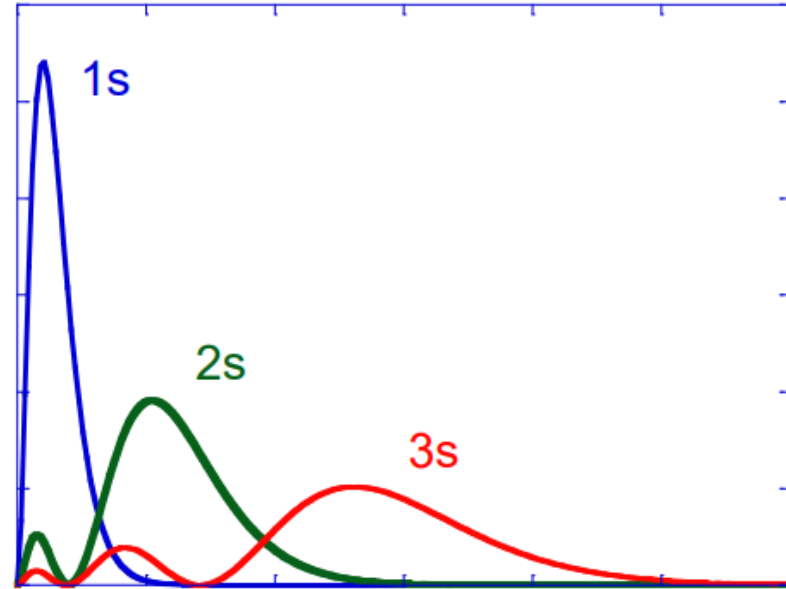
1s 軌道

yz平面で切ると



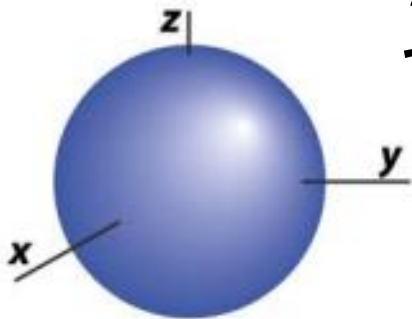
1s 軌道の密度分布

電子が距離 r に居る確率

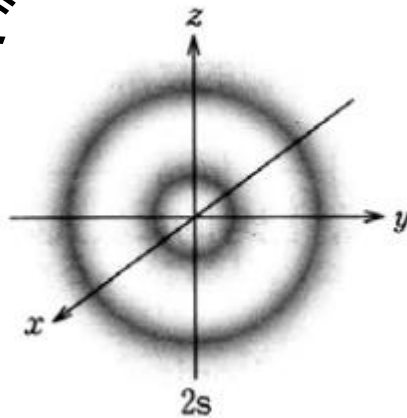


原子核からの距離

yz平面で切ると



2s 軌道



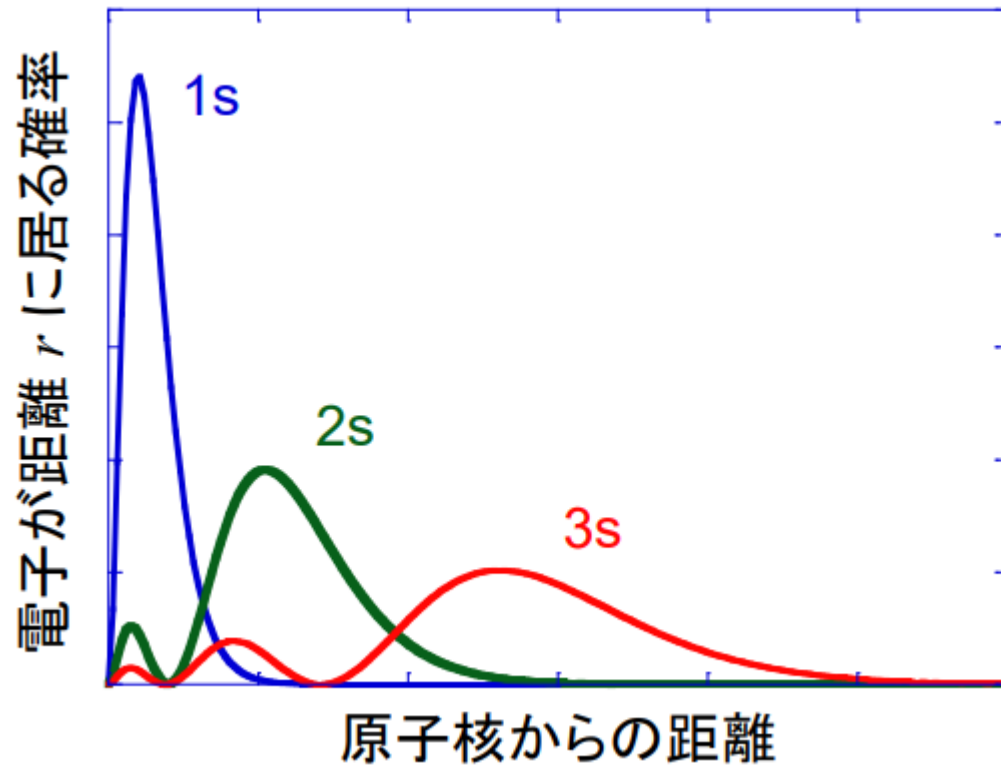
2s 軌道の密度分布

2s軌道の電子は、1s軌道の内側にまで入ってきている。
→これを



という。

貫入

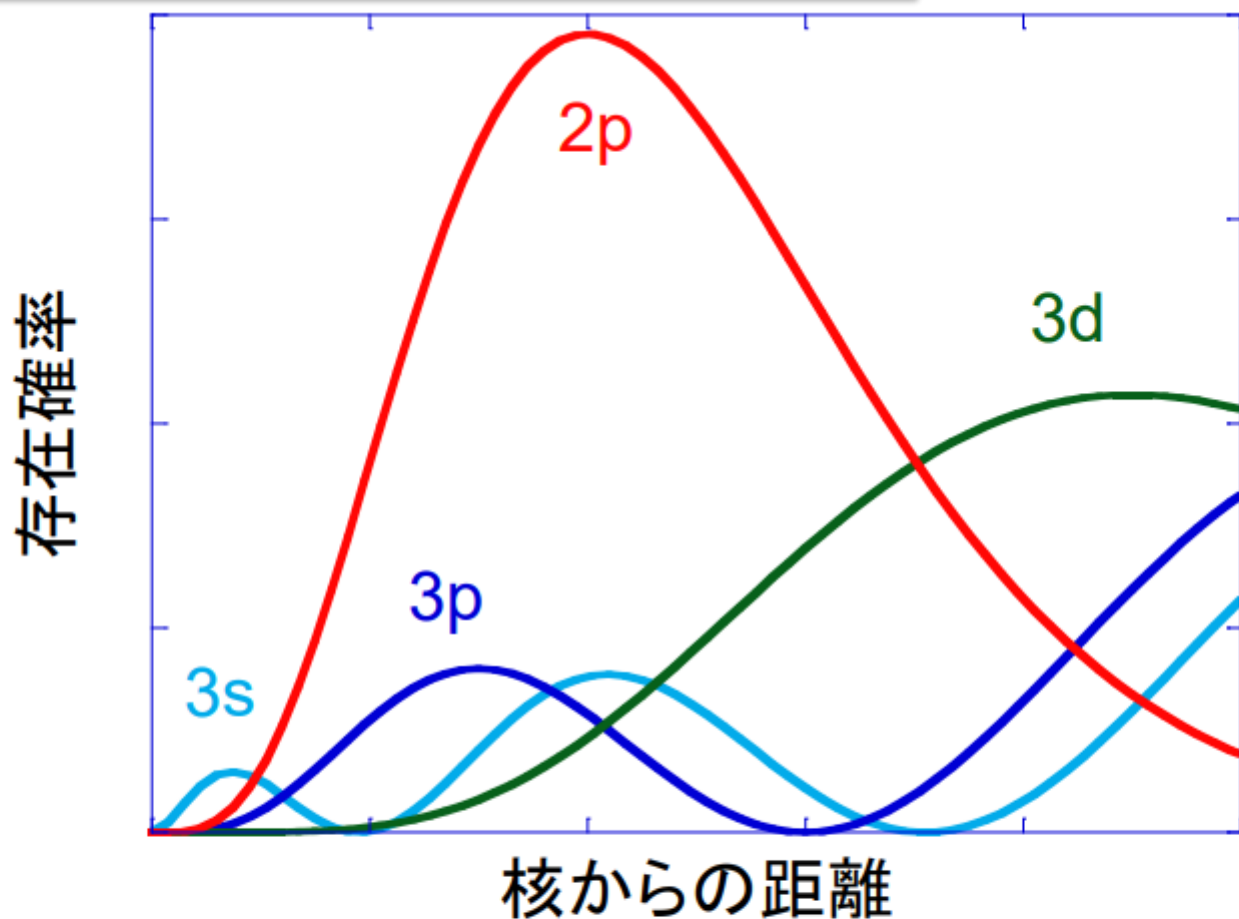


2s軌道の電子密度分布が最大の部分は
1s軌道の外側

→

たとえ電子が貫入していたとしても、
主量子数が大きい軌道のほうが外側

d軌道はp,s軌道より遮蔽の効果を大きく受ける



貫入の度合い $s \square p \square d$
遮蔽効果の受けやすさ $s \square p \square d$

本当は、電子が受けている力は

原子核からの引力 + 内側の電子による反発
(しかし厳密な計算は不可能)

そこで、

原子核の正電荷が小さくなり、
見た目の引力が弱くなっている

と大雑把な近似をしてしまう。
(正確では無いが、計算が楽)

有効核電荷 Z^* = 核電荷 Z - 遮蔽定数 S

スレーターの規則

まず、軌道を[s,p]のグループと[d]のグループに分ける。
(遮蔽効果が違うので → 貫入の度合いの違い)

原子中の、主量子数 n のある1つの電子への遮蔽

1. 主量子数が n より大きい電子は無関係
2. 同じグループの電子の遮蔽定数は0.35(*)
3. 主量子数が $n-1$ (1つ下)の電子による遮蔽は0.85
4. 主量子数が $n-2$ 以下の電子による遮蔽は1
5. 問題の電子が[nd]や[nf]の場合, 3. と4. は成立せず, その内側の各電子による遮蔽は1

無機化学レポート課題

(課題)

テキストp.19～p.20に記述されている1.5有効核電荷および遮蔽の箇所を読み、スレーターの規則を理解して以下の問いに答えよ.

(問)カリウムKに対し、実験的に観察された電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ が、それとは異なる電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ よりもエネルギー的に安定であることを確かめ、その過程を記せ.

なお、書物・インターネットなどの情報をもとに作成した場合、必ず(参考文献)として出典をレポート最後につけること.

(レポート作成上の注意事項)

1. レポート用紙, ルーズリーフ用紙, コピー用紙など, 用紙の種類は問わないが, サイズは必ずA4
2. 枚数制限なし
3. 1枚目の最初に, 学籍番号, 氏名, 提出日を記載して, 左上をとめる
4. 手書き, PC作成を問わない(PC作成の場合のみ, メールへの添付可能, MS word, pdfなど)
5. メールの場合, 必ず返信をするので, 返信のない場合は問い合わせること. メールアドレス: iwamotok@u-shizuoka-ken.ac.jp
6. 他人のレポートをコピーしない
7. 提出日: 第3回無機化学講義開始時に回収

5. 混成軌道

メタンが正四面体であるのは？ → sp^3 混成軌道

アンモニアの分子形は？ → sp^3 混成軌道

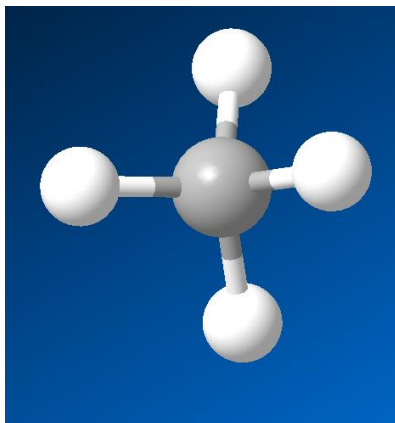
原子から分子へ

原子間結合 軌道同士が重なり合い、電子を共有する
 σ 結合, π 結合

VSEPRモデル text p.53~

分子は、結合電子対および孤立電子対との間の電子反発が最も少ない安定な立体構造をとる という考え方

メタン分子 正四面体



炭素原子がどうしてこのような結合を形成することができるのか

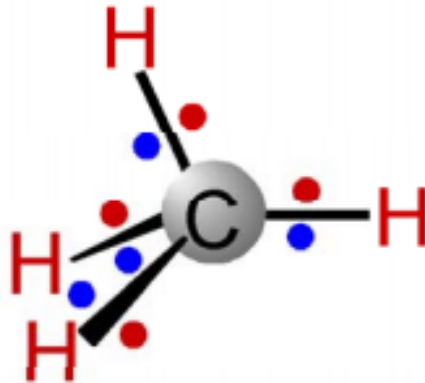


混成軌道

sp^3

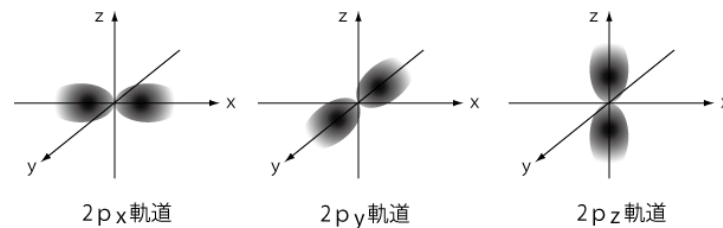
混成軌道の考え方 導入(1)

メタン CH_4 はなぜ正四面体型なのかを説明



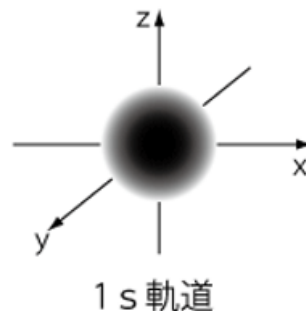
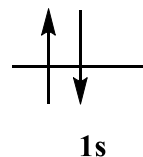
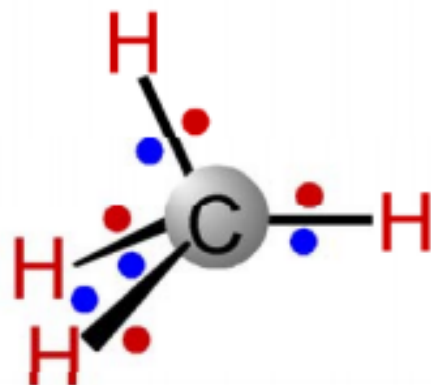
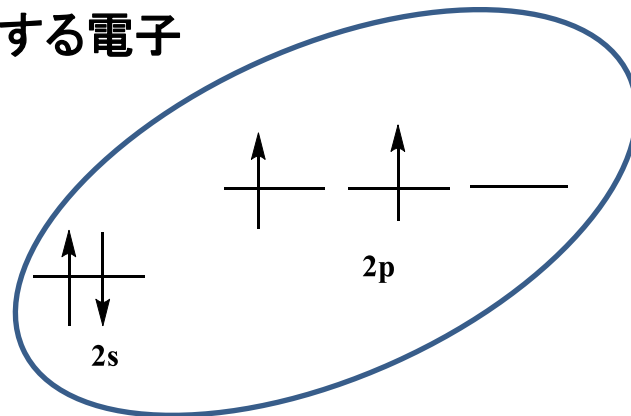
Youtubeに解説あり

混成軌道 Text p.57~



sp^3

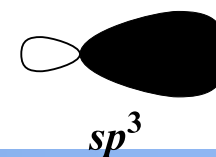
結合に関する電子



混成



新しい軌道4つ



sp^3

原子の構造, 軌道, 酸塩基に関する問題 1

問1. 基底状態のNaにおける, 電子が収容されている最外殻の原子軌道について, 主量子数(n), 方位(副)量子数(l)および磁気量子数(m_l)を記せ.
(2019年期末試験)

問2. 原子の構造に関するa~dの記述の正誤について, 正しい組み合わせを右の1~9の中から選べ. ただし, 下線部に誤りはないものとする.

a. スピン量子数(スピン磁気量子数) m_s は, $+1/2$ または $-1/2$ であり, 一つの軌道に二個の電子が収容されるとき, 二つの異なるスピン量子数をもつ電子が収容される.

b. ^{24}Cr の基底状態での原子の電子配置は, アルゴンの電子配置を[Ar]と表せば, $[\text{Ar}]3d^54s^1$ と表すことができる.

c. パウリの排他原理とは, 「一つの原子の中で, 四つの量子数(主量子数, 方位量子数, 磁気量子数, スピン量子数)がすべて同じ電子は二つ以上存在しない」という原理である.

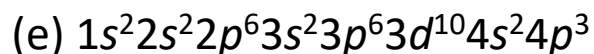
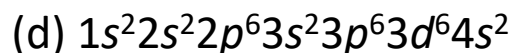
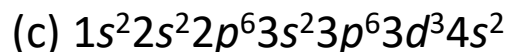
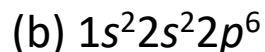
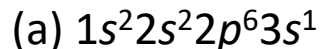
d. f軌道は磁場のないところでは, 七重に縮重している.

	a	b	c	d
1	正	正	正	正
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	誤
4	正	誤	誤	誤
5	誤	正	正	正
6	誤	誤	正	正
7	誤	正	誤	誤
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			

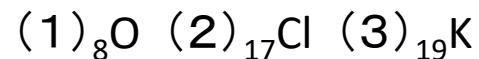
(2019年期末試験)

原子の構造, 軌道, 酸塩基に関する問題 2

問3. 次の電子配置を有する原子の元素記号を記せ.



問4. 次の原子の基底状態での電子配置を記せ.

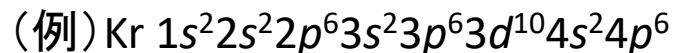


問5. ${}_{26}\text{Fe}$ の基底状態での原子の電子配置を, Arの電子配置を[Ar]として, 例にならって記せ.



問6. 以下の問いに答えよ.

${}_{29}\text{Cu}$ の, 基底状態での原子の電子配置を, 例にならって, 各々記せ.



原子の構造, 軌道, 酸塩基に関する問題 3

問7. 以下の量子数に対応する副殻の名前(記号)と, それぞれに含まれる軌道の数答えよ. 各記号: 主量子数(n), 方位量子数(ℓ)

(i) $n = 2, \ell = 0$ (ii) $n = 2, \ell = 1$ (iii) $n = 3, \ell = 2$ (iv) $n = 4, \ell = 3$

問8. 原子の構造に関するa~dの記述のうち, 正しいものの組合せは1~6のうちどれか. 番号で答えよ.

a. 18族元素の最外殻電子はHeを除き, 化学的に安定な s^2p^6 の電子配置をもっている.

b. 1つの原子軌道にはスピン量子数を異にして2個の電子が入ることができる.

c. 方位量子数 $\ell = 1$ の原子軌道は球状であり, s軌道と呼ばれる.

d. d軌道は磁場のないところでは, 三重に縮重している.

1. (a, b) 2. (a, c) 3. (a, d) 4. (b, c) 5. (b, d) 6. (c, d)

演習問題解答

問1. $n = 3, \ell = 0, m\ell = 0$ 問2. 1

問3. (a) Na (b) Ne (c) V (d) Fe (e) As

問4. (1) $1s^22s^22p^4$ (2) $1s^22s^22p^63s^23p^5$ (3) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$

問5. ${}_{26}\text{Fe} [\text{Ar}] 3d^64s^2$ 問6. Cu: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$

問7. (i) 2s, 1個 (ii) 2p, 3個 (iii) 3d, 5個 (iv) 4f, 7個

問8. 1 (c. $\ell = 1 \rightarrow \ell = 0$, d. 三重 \rightarrow 五重)