無機化学 2013年4月~2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

10章 原子構造と原子スペクトル

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

333

10章 原子構造と原子スペクトル

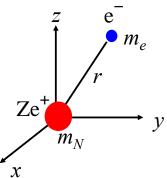
10・1 水素型原子の構造

原子番号がZ. すなわち核電荷が Ze^+ の水素型原子の中の 電子のクーロンポテンシャルは.

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

ハミルトニアンは

$$\begin{split} \mathcal{H} &= E_{k \not k} + E_{k \not k} + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{split}$$



回転運動と水素原子の電子の運動

	19-00		波動関数ψ(r, θ, φ)			
	半径r	半径 <i>r</i> ポテンシャル エネルギー	動径部分 $R_{n,l}(r)$	角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$		
		エイルヤー		$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$	
平面上の 2次元回転運動	一定	ゼロ				
球面上の 3次元回転運動	一定	ゼロ			$e^{\pm i m_l \phi}$	
		ク一ロン引力		$P_l^{ m_l }(\cos heta)$		
水素原子の 電子の運動	変数	$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$	$N_{n,l}(\frac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$			

$$L_{n,l}$$
 :ラゲール多項式 $P_l^{|m_l|}(\cos heta)$:ルジャンドル多項式

$$n = 1,2,3\cdots$$

 $l = 0,1,2,\cdots,n-1$
 $m_l = -l,-l+1,\cdots,l-1,l$

3

333

水素型原子の電子のエネルギー

(a)変数分離

(原子のエネルギー)=

(原子全体の並進運動)+(原子の内部エネルギー)

シュレディンガー方程式も2つの項の和に分離して書くことができる.

1) 原子全体の並進運動

質量 $m=m_N+m_e$ の粒子の自由並進運動 この問題は、すでに1次元の自由粒子の問題として解いてある

- 2) 原子の内部エネルギー
 - ①重心のまわりの回転運動エネルギー
 - ②核一電子間クーロンエネルギー

これ以降は、内部相対座標だけを考えることにする.シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

ここで,
$$V=-rac{Ze^2}{4\pi arepsilon_0 r}$$
 である.

ポテンシャルエネルギー V は r だけの関数であり、角度 (θ,ϕ) には無関係である。 Ψ を半径 r だけの関数R(r)と角度だけの関数 $Y(\theta,\phi)$ に変数分離できる。

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R_r(r) Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

動径分布関数 球面調和関数

5

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R_r(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$$
動径波動関数 球面調和関数
(10•7)

水素型原子の電子のシュレディンガー方程式を解くために,動径 部分と角度部分に変数分離した.

(1)角度部分: θ と ϕ の関数 $Y(\theta,\phi)$

角度部分のシュレディンガー方程式は、3次元の剛体回転子の問題と同じであり、すでに§9・7で解が球面調和関数になることがわかっている。

(2)動径部分: rだけの関数R(r)

動径部分については新たに解を求めなければならない.

3次元における ∇^2 は、次のようにルジャンドル演算子 Λ^2 を含んだ式で表される.

$$\nabla^{2} = \frac{\partial^{2}}{\partial^{2}x} + \frac{\partial^{2}}{\partial^{2}y} + \frac{\partial^{2}}{\partial^{2}z} = \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}}$$

$$= \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2}} \Lambda^{2}$$

ここで、ルジャンドル演算子/12は次式で表される.

$$\Lambda^{2} = \frac{1}{\sin^{2}\theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

波動関数 $\Psi(r,\theta,\phi)=R_r(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$ を、次のシュレディンガー方程式に代入すれば良い.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \tag{10.9}$$

333

そうすると、左辺にR(r)だけ、右辺に $Y(\theta,\phi)$ だけを含む式の形に書くことができる。

この式が、任意の (r, θ, ϕ) に対して、常に成り立つためには両辺が定数でなければならない。この定数を

$$-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu}$$

と書くと、次の式が得られる.

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + (V - E)r^2 = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} R & \text{(A)} \\ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Lambda^2 Y = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} Y & \text{(B)} \end{cases}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Lambda^2 Y = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} Y$$
 (B)

(B)はすでに解いてあり、解は球面調和関数 $Y(\theta,\phi)$ である.

(A)は次のように書き直すことができる.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r} \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} \right) + V_{eff} R = ER$$

ここで.

$$V_{eff} = -\frac{Zr^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$
 (10·10)

9

334

(b)動径部分に対する解

動径部分の解はラゲールの陪多項式を用いて取り扱うことがで きる.

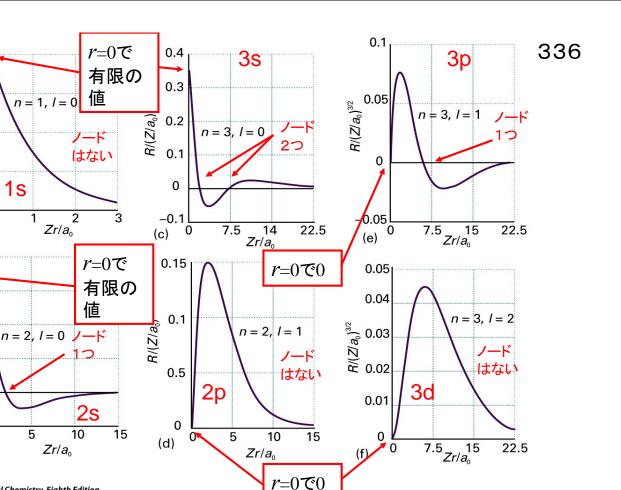
$$R_{n,l}(r) = N_{n,l}(\frac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$$
 (10-14)

ここで.

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

R は r^l に比例するので、l=0のとき(s軌道) 以外は原子核 の位置でゼロになる.

s電子以外は原子核と相互作用を持たない、したがって、 電子と原子核の相互作用を考えるときは、他の電子は無視 して、s電子だけを考慮すれば良い.



© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula 図10・4 原子番号Zの水素型原子の動径波動関数

337 - 338

11

10・2 原子オービタルとそのエネルギー

(a)エネルギー準位

2

1.5

0.5

(a)⁰

8.0

0.6

0

-0.2L 0

(b)

Figure 10-4

Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

 $R/(Z/a_0)^{3/2}$ 2.0 4.0

1s

原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である. 水素型原子オービタルは、n, l, m_l という3つの量子数で定義される.

主量子数:

$$n = 1, 2, 3 \cdots$$

角運動量量子数(方位量子数):

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

磁気量子数:

$$m_l = -l, -l+1, \cdots, l-1, l$$

エネルギー:
$$E_n$$
 E_3
 E_2
 E_1

$$E_{n} = -\frac{Z^{2}\mu e^{4}}{32\pi^{2}\varepsilon_{0}^{2}\hbar^{2}n^{2}}$$

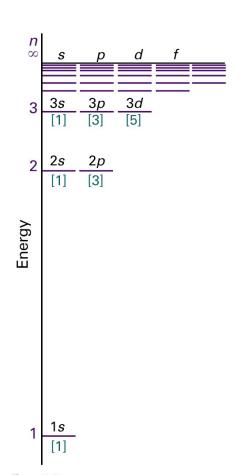


図10・7 水素型原子のエネルギーは主量子数 n だけで定義される.

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

水素型原子では、主量子数が 同じオービタルは全て同じエネ ルギーを持つ.

Figure 10-7 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

13

338

(b)イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー/は、その元素のいろいろな原子のうちの一つの基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を取り除くのに必要な最小のエネルギーである。

水素型原子のエネルギーは次式で表される.

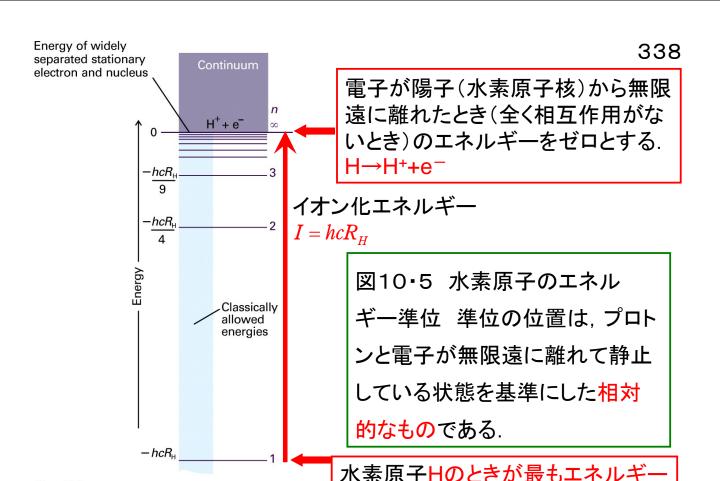
$$E_{n} = -\frac{Z^{2} \mu e^{4}}{32\pi^{2} \varepsilon_{0}^{2} \hbar^{2} n^{2}} = -\frac{Z}{n^{2}} hcR_{H}$$

水素原子では、Z=1であるから、n=1 のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

したがって、電子を取り除くのに必要なイオン化エネルギー / は、

$$I = hcR_{H}$$



が低い。

(c)殻と副殻(shell and subshell)

Figure 10-5

Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

nが等しいオービタルは1つの副殻を作る.

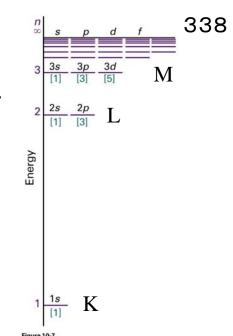
$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

KLMN

nが同じで、lの値が異なるオービタルは、 その殻の副殻を形成する.

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

s p d f g h i



s, p, d, fの記号は、それぞれスペクトルの特徴を表わす英単語のイニシャルから取られており、順番に意味はない。

s ←sharp, p←principal, d←diffuse, f←fundamental

338

 $0 \le l \le n$ -1であるから、n , l , m_l , の組み合わせは次の表のようになる.

\overline{n}	l	副殼	m_l	副殻の中のオービタルの数
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	0, ±1	3
3	0	3s	0	1
3	1	3p	$0,\pm 1$	3
3	2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$	5

17

340

Subshells

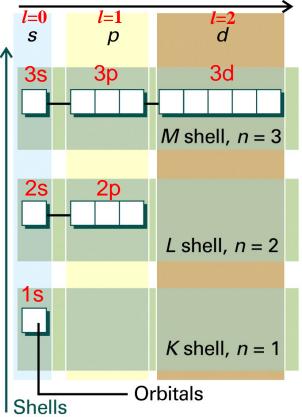


図10-8

殻(shell)は n で決まる.

副殻(subshell)は / で決まる.

副殻の中のオービタルの数 は**21**+**1**個である.

Figure 10-8 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

(d) 原子オービタル

水素型原子の基底状態で占有されるオービタルは1sオービタルである. n=1であるから、必然的に $l=m_l=0$ となる. Z=1の水素原子の場合、次のように書ける.

$$\Psi = \frac{1}{\left(\pi a_0^3\right)^{1/2}} e^{-r/a_0} \begin{cases} n = 1, 2, 3 \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{cases}$$

この関数は角度に無関係であって、半径一定のあらゆる点で同じ値を持つ、つまり球対称である.

電子の確率密度を描写する方法の一つは, $|\psi|^2$ を影の濃さで表現することであるが, 最も単純な手法は境界面だけを示す方法である. この境界面の形は, 電子をほぼ90%以上の確率で含むものである.

19

EX

表9·3 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$

\overline{l}	m_0	$Y_{0,0}$	
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	

表10-1 動径分布関数 $R_{n,l}(r)$

n	l	$R_{1,0}$
1	0	$2\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}e^{-r/a_0}$

水素原子の1sオービタル波動関数

$$\Psi = Y_{0,0}(\theta, \phi) R_{1,0}(r)$$

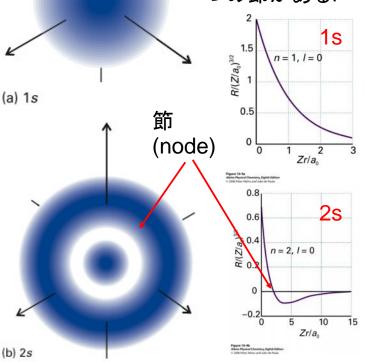
$$= \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

$$l, m$$
 $Y_{0,0}(\theta,\phi)$ 概形 0 0 定数

角度依存性がないので球形



図10・10 1sと2sオービタルを電子密度を使って表したもの. 1sオービタルには節がないが, 2sオービタルには1つある. 図にはないが, 3sオービタルには2つの節がある.



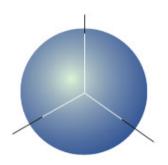


図10・11 sオービタル の境界面 球の中に電子 を見い出す確率は90%で ある.

342

21

(e)動径分布関数

半径rで厚さdrの球殻上のどこかに電子を見いだす確率は、球対称な1sオービタルの場合、

$$P(r) dr = \Psi^2 4\pi r^2 dr$$

である. この関数 $P(r)=4\pi r^2\Psi^2$ を動径分布関数という.

 $4\pi r^2 dr$ は半径rで厚さdrの球殻の体積dVである.

$$dV = \iint r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

$$= r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= r^2 dr \left[-\cos\theta \right]_0^{\pi} \left[\phi \right]_0^{2\pi}$$

$$= r^2 dr(-)(-1-1)(2\pi)$$

$$= 4\pi r^2 dr$$

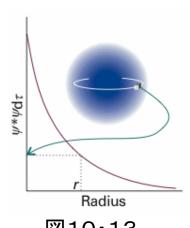


図10-13

(f) p オービタル

m l 副殻 m_l 副殻の中のオービタルの 数

2 1 2p 0, ± 1 3

2p 電子では, *l* = 1であり, その成分は*m_l* = −1,0,1**の**3通りがある.

l=1, $m_l=0$ の2pオービタルの波動関数は

$$p_{0} = R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta,\phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_{0}}\right)^{\frac{5}{2}} r \cos\theta e^{-\frac{Zr}{2a_{0}}}$$
$$= r \cos\theta f(r)$$

極座標では $r\cos\theta = z$ であるから、このオービタルは P_z 軌道ともいう。

23

l=1 , $m_l=\pm 1$ の2pオービタルの波動関数は次の形を持つ.

$$p_{\pm 1} = R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta,\phi) = \mp \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{2/5} re^{-Zr/2a_0} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$
$$= \mp \frac{1}{2^{1/2}} r \sin\theta e^{\pm i\phi} f(r)$$

この f(r) 依存性をもつ波動関数はz軸のまわりに時計回りか, 反時計回りの角運動量をもつ粒子に対応する. これらの関 数を描くには, 実関数になるように一次結合,

$$p_{x} = -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = xf(r)$$

$$p_{y} = \frac{i}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = yf(r)$$

をとるのが普通である.

$$\begin{cases} p_x = -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r) \\ p_y = \frac{i}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r) \\ p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (Z/a_0)^{\frac{5}{2}} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2a_0}} = r \cos \theta f(r) = z f(r) \end{cases}$$

pxとpyは, 大きさが 等しく符号が反対の mpから合成されてい るから定在波を与え, z軸のまわりに正味 の角運動量をもたな い.

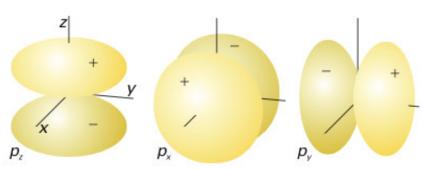


図10・15 pオービタルの境界面

25

345

(g) dオービタル

\overline{n}	l	副殼	m_l	副殻の中のオービタルの数
3	0	3s	0	1
3	1	3p	0, ±1	3
3	2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$	5

n=3のとき, l=0,1,2を取ることができ、このM殻は、1個の3sオービタル、3個の3pオービタル、5個の3dオービタルから成る.

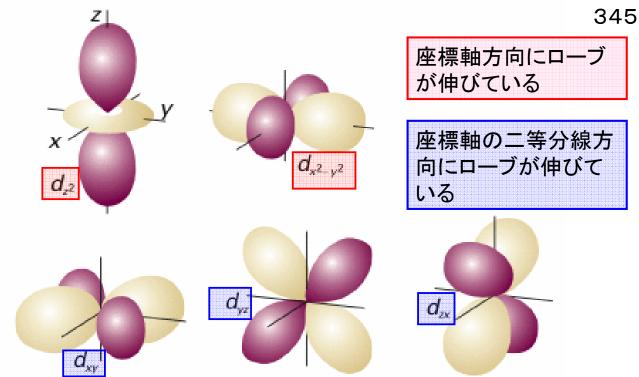


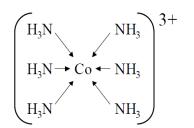
図10・16 dオービタルの境界面. 2つの節面が原子核の位置で 交差し、ローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は波動関数の 符号が互いに反対であることを示している. 27

EX

〇配位結合

配位結合は共有結合の1種と考えることができる。通常の共有 結合は、それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重な りによって形成されるのに対し、配位結合は、電子を2つ持った オービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形 成される. いずれにせよ, 結合が生じると電子を2個(電子対)共 有することになる.

例: 塩化アンモニウム NH₄+ (H+ ←: NH₃) 金属錯イオン

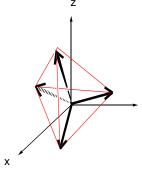


ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

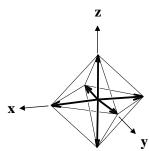
遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態, すなわち金属錯体を考えよう.

中心原子の電子状態は、周りの配位子の静電場の影響を受ける。そのためにdオービタルのエネルギー状態の縮重が解けて $E_{\rm g}$ ($d_{\rm z^2}$, $d_{\rm x^2-y^2}$)および $T_{\rm 2g}$ ($d_{\rm xz}$, $d_{\rm yz}$, $d_{\rm xy}$)の2つに分裂する。ここで、 $E_{\rm g}$ および $T_{\rm 2g}$ はオービタルの対称性を表わす記号である。

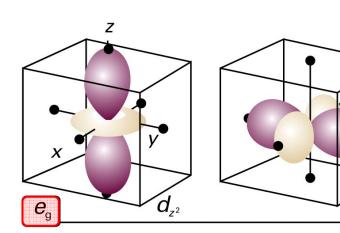


[']正四面体型 四配位錯体



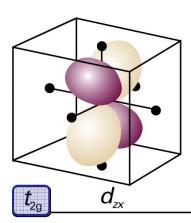
正八面体型 六配位錯体

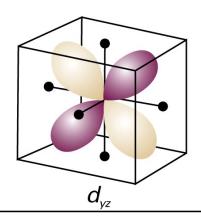
29



座標軸方向にローブ が伸びている

座標軸の二等分線 方向にローブが伸 びている





 $d_{x^2-\underline{y}^2}$

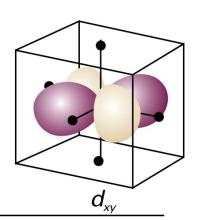
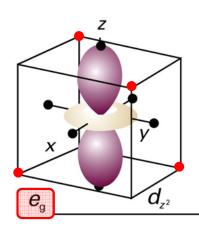
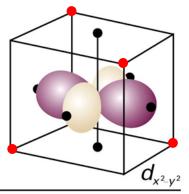


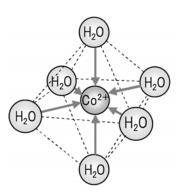
図10・16 dオービタルの境界面





座標軸方向にローブ が伸びている

配位子が座標軸(●) 方向から金属に近づ くとローブに近いので, 静電反発が生じる

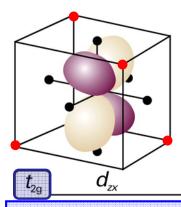


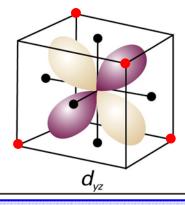
 $[Co(OH_2)_6]^{2+}$

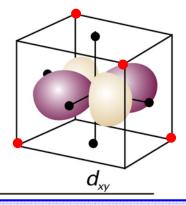
八面体型六配位の場合、配位子はx, y, z軸 (\blacksquare) 方向から金属イオンに近づく. この軸上にローブを持っているのは d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ のみ. この2つの軌道は配位子との静電 反発でエネルギー状態が高くなる.

四面体型四配位の場合,配位子は正四面体の頂点方向(●)赤丸の方向から近づくので相互作用は小さい.

31

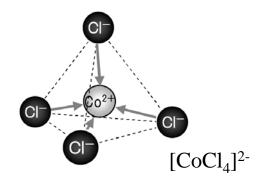




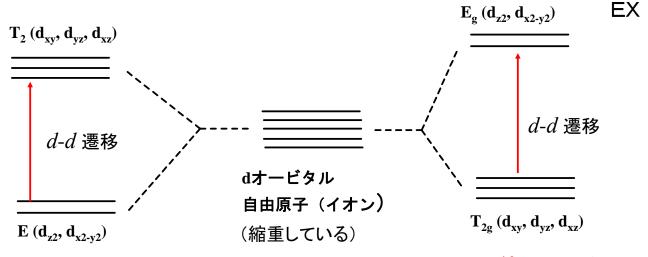


座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

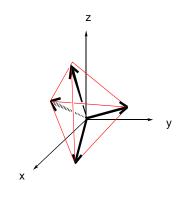
配位子が,正四面体頂点(赤丸)の方向から金属イオンに近づくとローブに近いので静電反発が生じる



正四面体型四配位の場合,配位子はx, y, z軸方向ではなく正四面体の頂点方向(\bullet) から近づくので, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} オービタルの方がエネルギーが高くなる.

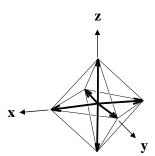


正四面体型四配位



d-d 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い. 金属イオン自身は無色であっても, 遷移金属錯体は色が着いていることが多い.





33

345

多電子原子の構造

10・4 オービタル近似

多電子原子の波動関数は、すべての電子の座標の非常に複雑な関数であるが、各電子が、"それぞれ自分の"オービタルを占めていると考えることによって、この複雑な波動関数を各電子の波動関数の積の形で近似することができる。これをオービタル近似という。

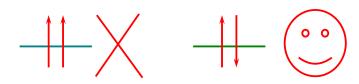
$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) \cong \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\cdots$$

10・4 オービタル近似

(b) パウリの排他原理

2個よりも多くの電子が任意に与えられた1つのオービタルを占めることはできず、もし、2個の電子が1つのオービタルを占めるならば、そのスピンは対になっていなくてはならない。

すなわち、4つの量子数がすべて同じ状態を取ることはできない。 (n, l, m_l) が同じであれば、スピンsが½と-½の対になっていなければならない。



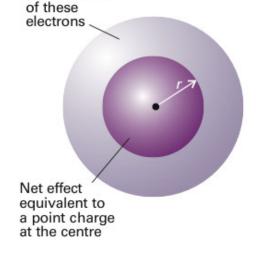
35

351

(c) 浸透と遮蔽

多電子原子では、2sと2p(一般にすべての副殻)は縮退していない.

電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。原子核からrの距離にある電子は、半径rの球の内部にある全ての電子によるクーロン反発を受けるが、これは原子核の位置にある負電荷と等価である。この負電荷は、原子核の実効核電荷をZeからZefeに引き下げる。

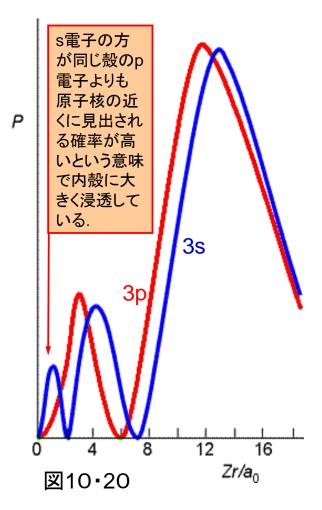


No net effect

図10・19 遮蔽

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

Zと Z_{eff} の差を遮蔽定数 σ という.



遮蔽定数はs電子とp電子では異なる.これは両者の動径分布が異なるためである.s電子の方が同じ殻のp電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している.s電子はp電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない.浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果,s電子は同じ殻のp電子よりもきつく束縛されるようになる.

浸透と遮蔽の2つの効果によって、多電子原子における副 353 殻のエネルギーが、一般に、

s

の順になるという結果がもたらされる.

表10·2 実効核電荷 $Z_{eff} = Z - \sigma$

元素	Z	オービタル	遮蔽定数σ	有効核電荷Z _{eff}
He	2	1s	0.3125	1.6875
C	6	1s	0.3273	5.6727
		2s	2.7834	3.2166
		2p	2.8642	3.1358

炭素原子の場合:1s電子は原子核に強く束縛されている.1sと2s,2pとのエネルギー差は大きい.2p電子は,2s電子よりは原子核の束縛が強くない.したがって,各電子のエネルギーは1s<<2s<2pの順である.

(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである.

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

- (2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二 重に占める前に、まず異なるオービタルを占める.
- (3)基底状態にある原子は、不対電子の数が最高になる配置 をとる.

 $N(Z=7):[He]2s^22p_x^{-1}2p_v^{-1}2p_z^{-1}$

 $O(Z=8):[He]2s^22p_x^22p_v^12p_z^1$

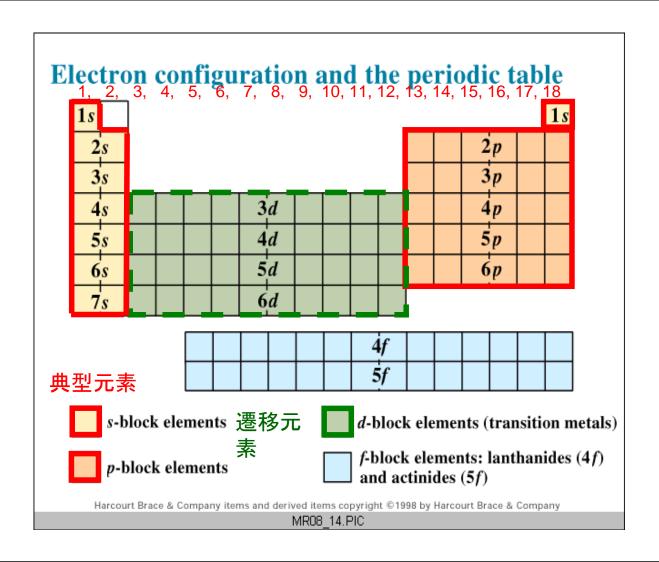
39

EX

多電子原子において副殻へ電子が入る順番

6s n = 55s n = 44s n=33p - - -3s – 多電子原子ではE3d>E4s2p - - n = 22s _ 水素型原子では $E_{2p}=E_{2s}$ 多電子原子では $E_{2p} > E_{2s}$ 1s —

n=1



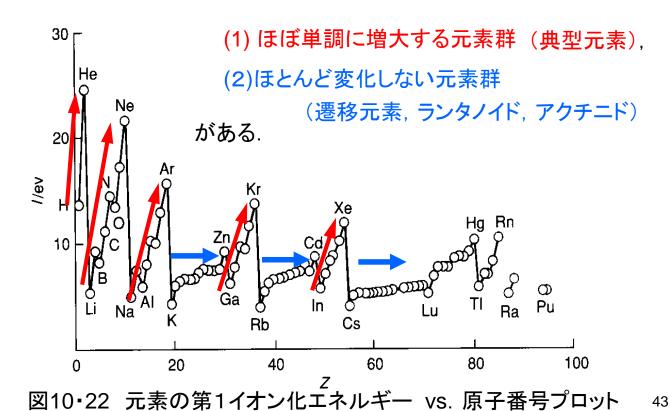
. Z	元素	電子配置		元素	電子配置	. Z	元素	電子配置
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18	H He Li Be B C N O F Ne Na Mg Al Si P S Cl Ar	1s 1s ² 1s ² 2s 1s ² 2s ² 1s ² 2s ² 2p 1s ² 2s ² 2p ² 1s ² 2s ² 2p ³ 1s ² 2s ² 2p ⁴ 1s ² 2s ² 2p ⁵ 1s ² 2s ² 2p ⁶ [Ne] 3s [Ne] 3s ² [Ne] 3s ² 3p [Ne] 3s ² 3p ² [Ne] 3s ² 3p ³ [Ne] 3s ² 3p ³ [Ne] 3s ² 3p ⁵ [Ne] 3s ² 3p ⁶	19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36	K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr	[Ar]4s [Ar]4s ² [Ar]3d4s ² [Ar]3d ² 4s ² [Ar]3d ³ 4s ² [Ar]3d ⁵ 4s [Ar]3d ⁵ 4s ² [Ar]3d ⁶ 4s ² [Ar]3d ⁶ 4s ² [Ar]3d ¹⁰ 4s [Ar]3d ¹⁰ 4s ² [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	37 38 39 40 41 42 43 44	Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru	[Kr]5s [Kr]5s ² [Kr]4d5s ² [Kr]4d ² 5s ² [Kr]4d ⁵ 5s [Kr]4d ⁵ 5s [Kr]4d ⁷ 5s

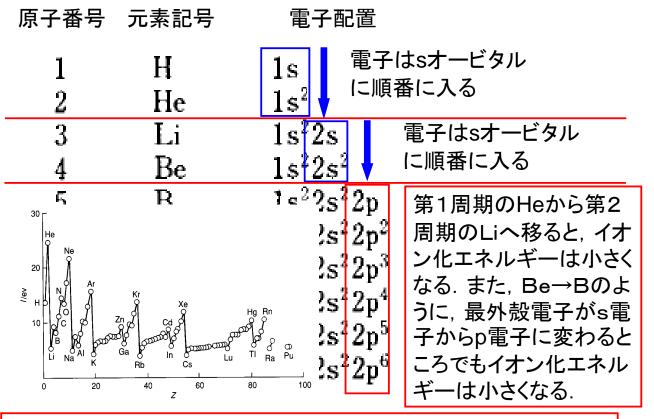
赤線で囲った元素は $ns^2np^x(x=1\rightarrow 6)$ と規則的であるが、

緑線で囲った元素は $nd^x ns^2(x=1\rightarrow 10)$ にはなっていない.

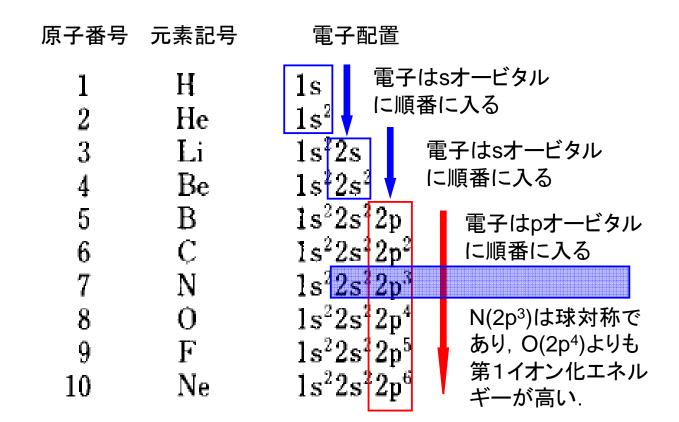
42

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロット すると、同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが、





同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。 周期表の右 へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

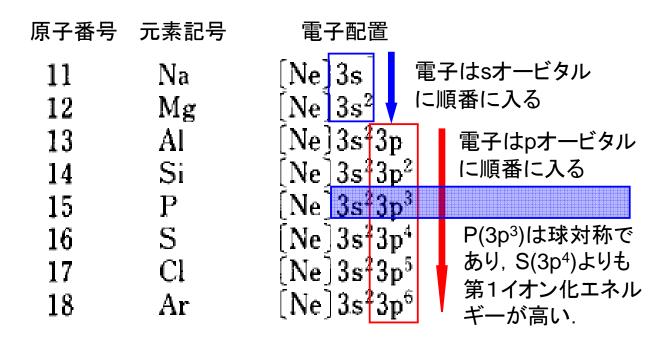


同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。 周期表の右 へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる.

//ev

図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

同一周期の元素では、最外殻電子は同じ副殻の電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。



同一周期の元素では、最外殻電子は同じ3p電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

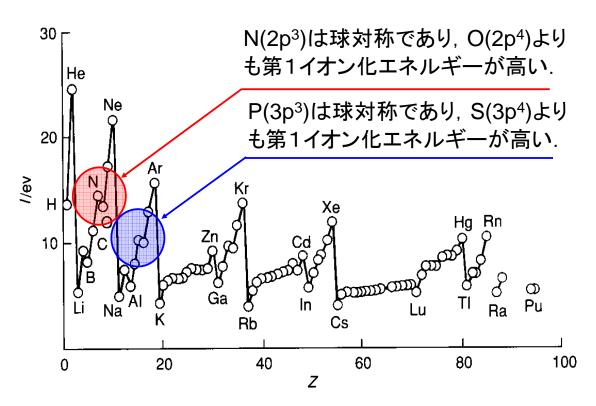


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

3d遷移元素(Sc-Zn)

原子番号	元素記号	ュ 電子配置	
冰」田 夕	儿术心力	电】比但	
19	K	[111]	『子は4sオービタルに
20	Ca	[Att 42	番に入る
21	Sc	$[Ar]3d4s^2$	4sオービタルが詰まっ
22	Ti	$[Ar]3d^24s^2$	た後、電子はdオービ
23	V	$[Ar]3d^34s^2$	タルに順番に入る
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s	例外:
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	
26	${ m Fe}$	$[\mathrm{Ar}]\mathrm{3d^64s^2}$	d5とd10電
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	イ 子配置は球 対称であり、
28	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	スリャル とめり、 3d ⁴ 4s ² や
29	Cu	Ar 30 48	3d ⁹ 4s ² より
30	Zn	[Ar]]3d ¹⁰ 4s ²	も安定にな
			る. 49

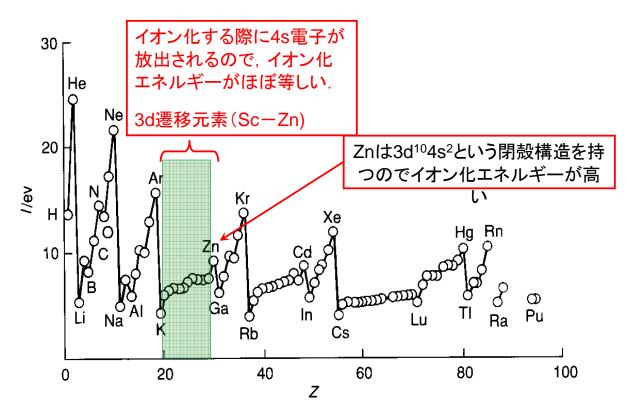
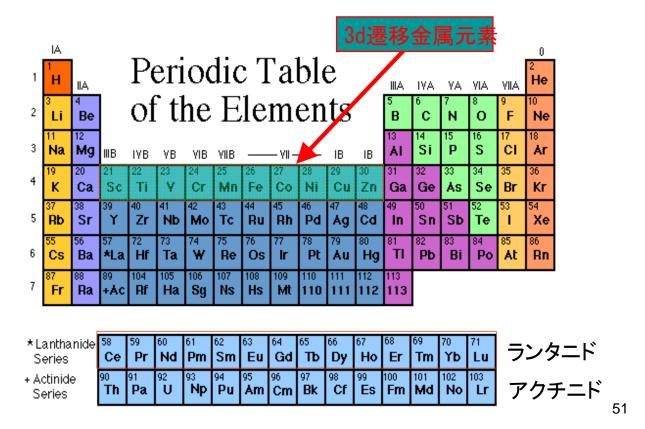


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

元素の周期表



原子番号	元素記号	電子配置	_
31 32 33 34 35 36	Ga Ge As Se Br Kr	$egin{array}{l} & (Ar) 3d^{10} 4s^2 4p \ (Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^3 \ (Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^4 \ (Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^5 \ (Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^6 \ (Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^6 \end{array}$	電子はpオービタル に順番に入る

4d遷移元素(Y-Pd)

原子番号	元素記号	電子配置		
37	Rb	[Kr]5s	電子は4sオ	ービタルに
38	Sr	[Kr]5s ²	順番に入る	
39	Y	$[Kr]4d5s^2$	_	ジャルが詰まっ
40	Zr	$[Kr]4d^25s^2$		子はdオービ
41	Nb	$[Kr]4d^45s$	タルに順	番に入る
42	Mo	[Kr] <mark>4d⁵5s</mark>		例外:
43	Tc	$[\mathrm{Kr}]\mathrm{4d^55s^2}$		d5とd10電
44	Ru	$[Kr]4d^75s$		子配置は球
45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s		対称であり、
46	Pd	[Kr]4d ¹⁰		4d ⁴ 4s ² や 4d ⁹ 4s ² より
47	Ag	$[Kr]4d^{10}5s$		も安定にな
48	Cd	$[\mathrm{Kr}]$ 4 $\mathrm{d}^{10}5\mathrm{s}^2$		る
			•	53

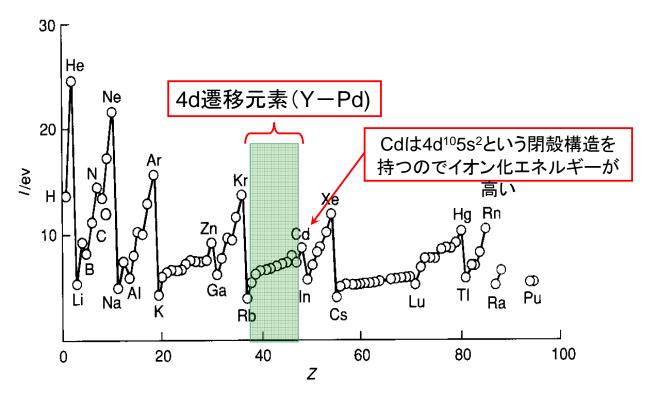
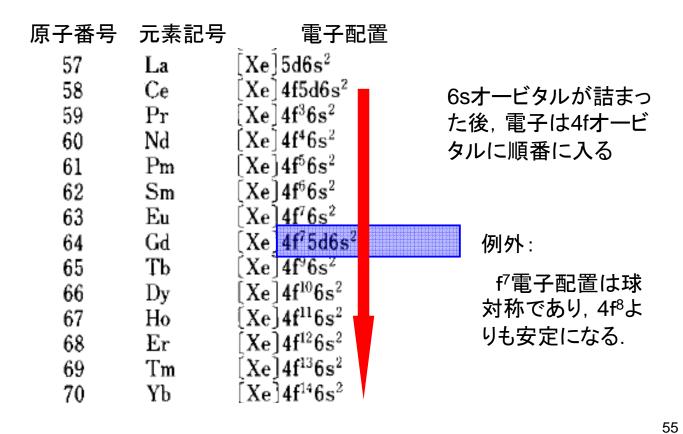


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

ランタニド(稀土類元素)La-Yb



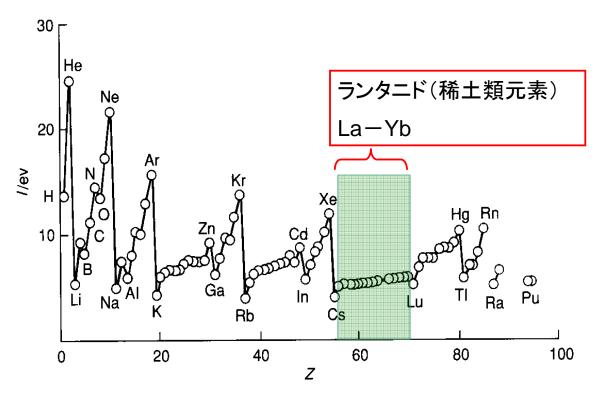


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

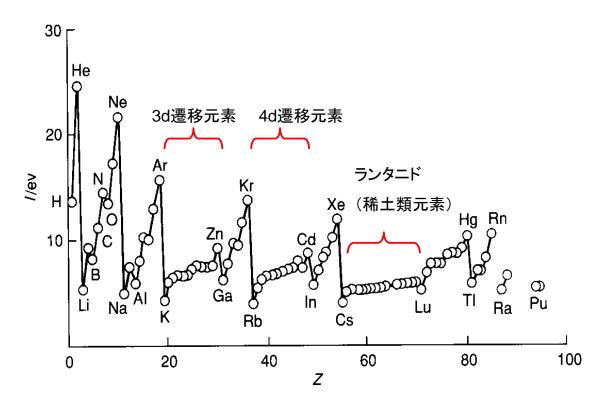
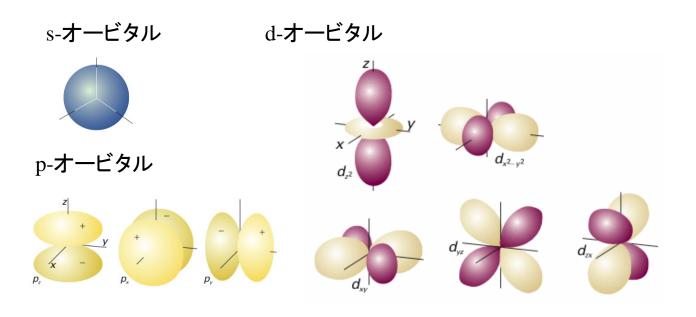


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

小テスト

(1)s-オービタル, 3つのp-オービタル, 5つのd-オービタルの 概形を描け。



(2) 遷移金属錯体の5つのd-オービタルは, 正四面体四配位の 場合と正八面体六配位の場合ではどのような違いがあるか述べ

