

無機化学 2013年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

小テストと8・9章のチェックリスト集

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章を概説する

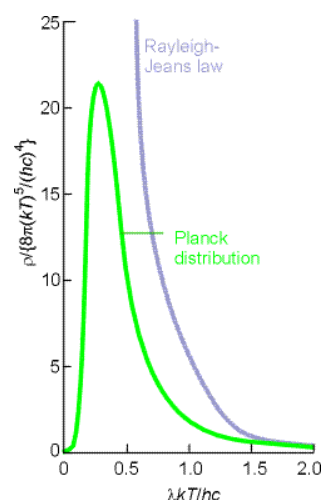
1

小テスト(1)

Q. レイリー・ジーンズの法則とプランクの分布式を示し, 前者は紫外外部破綻を起こすのに, 後者は黒体放射の短波長側のエネルギー密度を正しく示すことができた理由を説明せよ。

A. プランクは, エネルギーの量子化を導入することによって, 黒体放射のエネルギー密度を正しく示すことができた。

エネルギーの量子化とは, エネルギーが離散的な値に限られており、任意に変化させることができないことである。



2

小テスト(2)

(1) 光電効果の実験から分かったこと3つを箇条書きで示し、その結果得られた結論は何か述べてよ。

- ① 電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値を越えない限り、電磁波の強度にかかわらず、電子は放出されない。
- ② 放出された電子の運動エネルギーは、入射電磁波の振動数に対して直線的に増加するが、その強度には無関係である。
- ③ 弱い光であっても、その振動数がしきい値以上ならば電子がただちに放出される。

これらの性質から、金属を紫外線で照射したときに電子が放出される光電効果の現象は、電子を金属からたたき出すのに十分なエネルギーを持った粒子様の放射体との衝突が起こったときに、その電子が放出されるという現象であり、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ粒子(フォトン)からなると考えれば説明できる。

3

小テスト(3)

古典力学の一般的な波動の式に、ド・ブロイの物質波の概念を持ち込んで量子力学的波動方程式であるシュレディンガー方程式を導きなさい。

一般的な波動の式 $\Psi(x, t) = A \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right\}$

全エネルギー E は $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ である。

一般的な波動関数 $\Psi(x, t) = A \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right\}$

x で2回微分する $\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 A \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right\} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \Psi(x, t)$

ド・ブロイの式 $\lambda = \frac{h}{p}$
を代入する $= - \left(\frac{2\pi p}{h} \right)^2 \Psi(x, t) = - \left(\frac{p}{\hbar} \right)^2 \Psi(x, t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t)$$

$$= \{E - V(x)\} \Psi(x, t)$$

全エネルギー E は

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = E \Psi(x, t)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi(x, t) = E \Psi(x, t)$$

時間に依存しない

シュレディンガー方程式

$$\hat{H} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t)$$

5

小テスト(4)

279

自習問題8・5 $\cos ax$ は, (a) d/dx , (b) d^2/dx^2 の固有関数か?

$$(a) \frac{d}{dx} (\cos ax) = -a \sin ax$$

$\cos ax$ は, d/dx の固有関数ではない。

$$(b) \frac{d^2}{dx^2} (\cos ax) = -a \frac{d}{dx} (\sin ax) = -a^2 (\cos ax)$$

$\cos ax$ は, d^2/dx^2 の固有関数である。

固有値は $-a^2$ である。

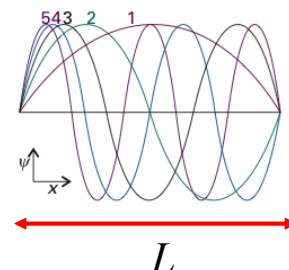
6

ド・ブローイの関係式と波動関数の境界条件から、箱の中の粒子のエネルギーを求めよ。

[解法]箱にちょうどあてはまるには、距離 L が半波長の n 倍でなければならない。

$$L = n \times \frac{1}{2} \lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, \dots$$



波長 λ と運動量 p の間にはド・ブローイの関係式が成り立つ。

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

したがって、許されるエネルギーは

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{4L} \frac{1}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL}$$

7

小テスト(6)

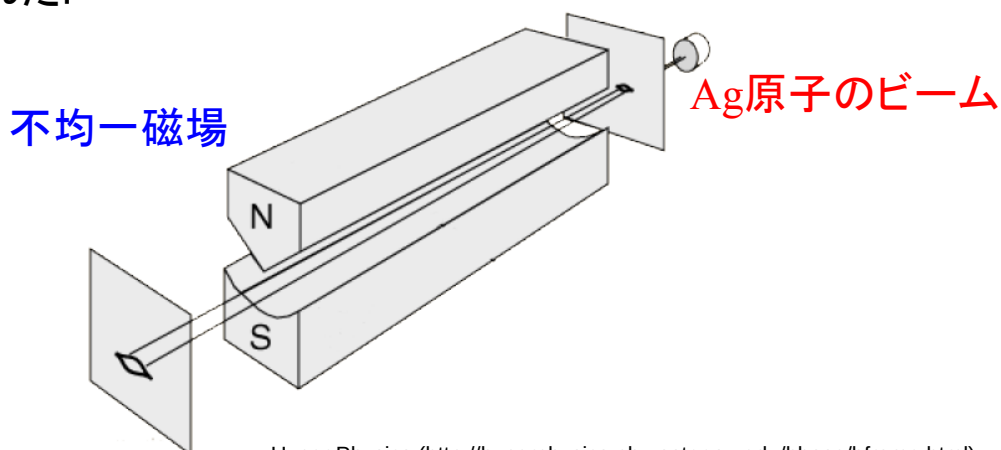
シュテルンとゲルラッハの実験によって、電子スピンは整数値ではなく、半整数の $1/2$ であることが明らかとなった。シュテルンとゲルラッハの実験を図示して簡単に説明し、電子スピンの $1/2$ である根拠を説明せよ。

[1]Ag : $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ の最外殻電子がs電子であり、軌道角運動量を持たない、すなわち軌道角運動量を持たないのに磁気的な相互作用を示した。

[2]軌道角運動量をJとすると、 $J(J+1)$ 本に分裂する。2本に分裂したことは、角運動量が $1/2$ でなければならない。これは、通常の軌道角運動量が整数値を持つことから予想外の結果であった。

8

1922年に、シュテルンとゲルラッハは角運動量の空間量子化を確かめる実験を行なった。彼らは、銀の原子線を不均一な磁場の中へ入射させた。原子核のまわりを、負の電荷を帯びた電子が回転するならば、小さな磁石として振る舞い、磁場と相互作用するであろう。そして、古典力学と量子力学では、異なる実験結果が得られると予想された。



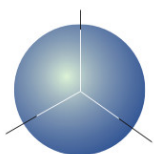
Hyper Physics (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>)

9

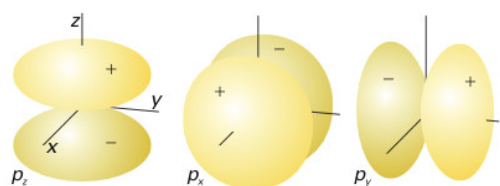
小テスト(7)

(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。

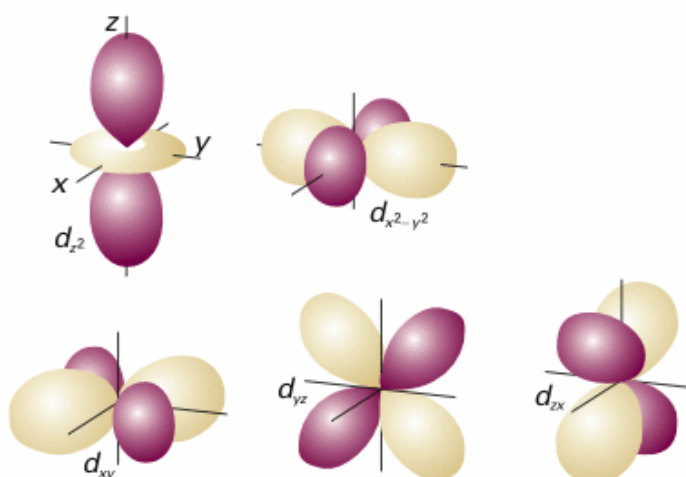
s-オービタル



p-オービタル

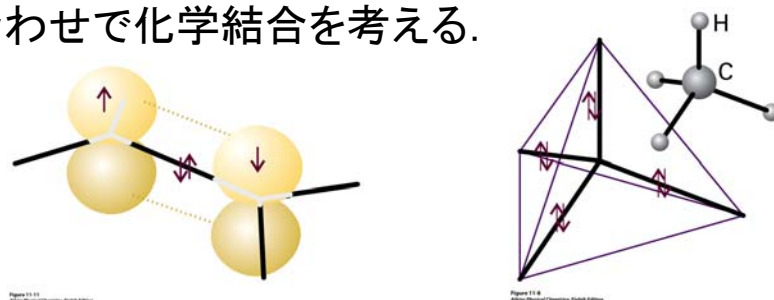


d-オービタル



小テスト(8) 原子価結合法と分子軌道法の違いを説明しなさい。

VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。



MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして扱う。



11

小テスト(9)

原子価殻電子対反発則(VSEPR則)を適用して金属錯体の構造を推定できる。

①VSEPR則を簡単に説明せよ。

- (1)分子(イオン)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる。
- (2)電子対間の反発は $lp-lp > lp-bp > bp-bp$ の順に強い。
- (3)電子対間の反発はその角度が 90° より十分大きいときには無視できる。

lp; lone pair 非共有電子対

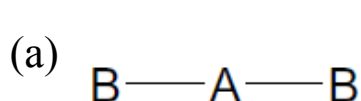
bp; bonded pair 結合電子対

VSEPR則(valence shell electron-pair repulsion;原子価殻電子対反発則)

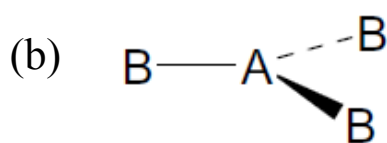
12

②VSEPR則から推測される次の構造(名称(配位数))を図示せよ.

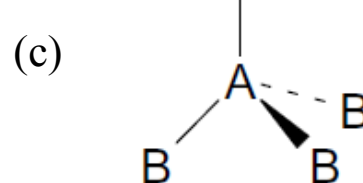
- (a)直線(2), (b)平面三角形(3), (c)正四面体(4),
(d)三方両錐(5), (e)正八面体(6), (f)五方両錐(7)



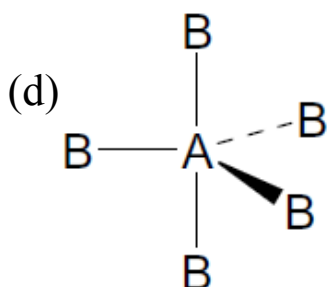
2 直線



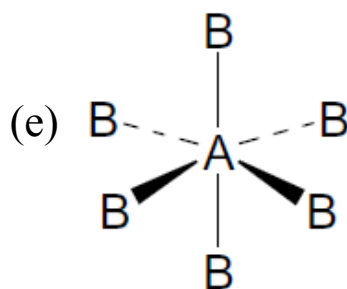
3 平面三角形



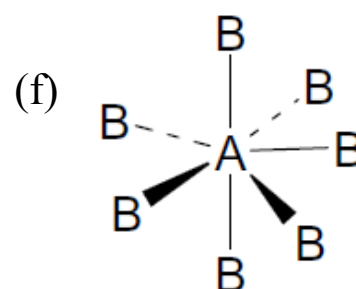
4 正四面体



5 三方両錐



6 正八面体



7 五方両錐

13

小テスト(10)

(1)ある分子がキラルであるとはどういうことか説明せよ.

鏡に映った物体の像(鏡像)が元の物体と重ならないとき, その物体はキラルであるという.

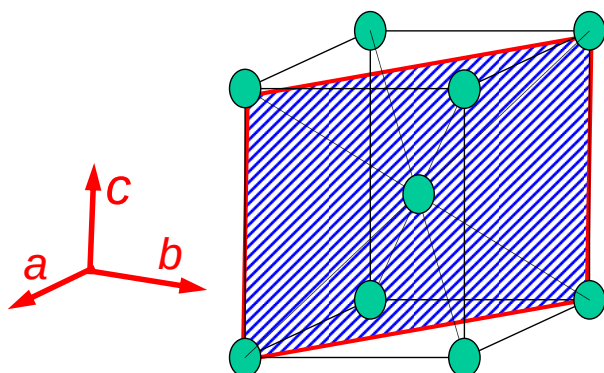
(2)ある分子がキラルであるための条件は何か説明せよ. ただし, 「不斉炭素原子をもつこと」ではない.

ある分子がキラルであるための条件は, 回映軸 S_n を持たないことである.

小テスト(11)

(1) 格子定数 a の体心立方格子を考える.

- ① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.
- ② ①で描いた図の中に(110)面を書き入れよ. (110)面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.



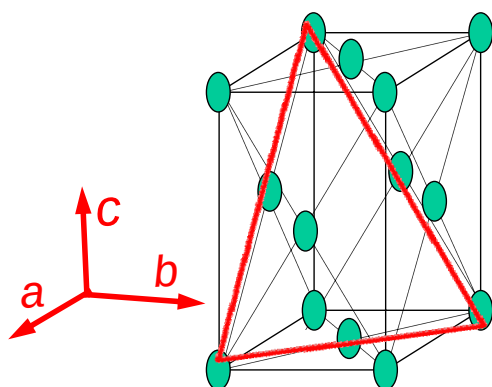
立方格子の単位格子は三辺の長さが全て等しい立方体です.

立方晶系 P, I, F C_3 軸4本 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

15

(2) 斜方晶系の面心格子を考える.

- ① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.
- ② ①で描いた図の中に(111)面を書き入れよ. (111)面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.



「斜」という文字が入っていますが斜方晶系の単位格子は三辺の長さが異なる直方体です.

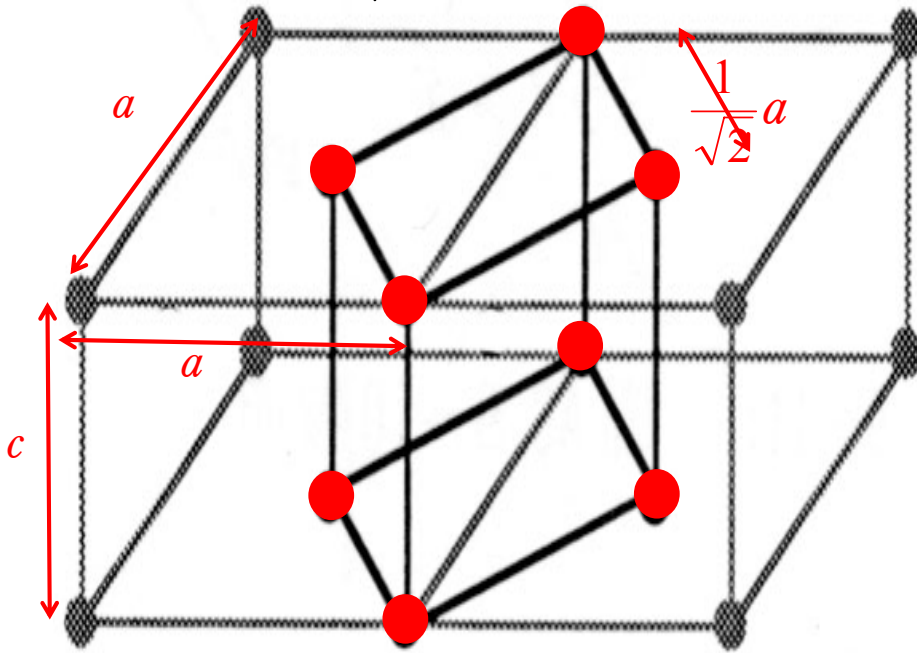
斜方晶系 P, C, I, F C_2 軸3本 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

16

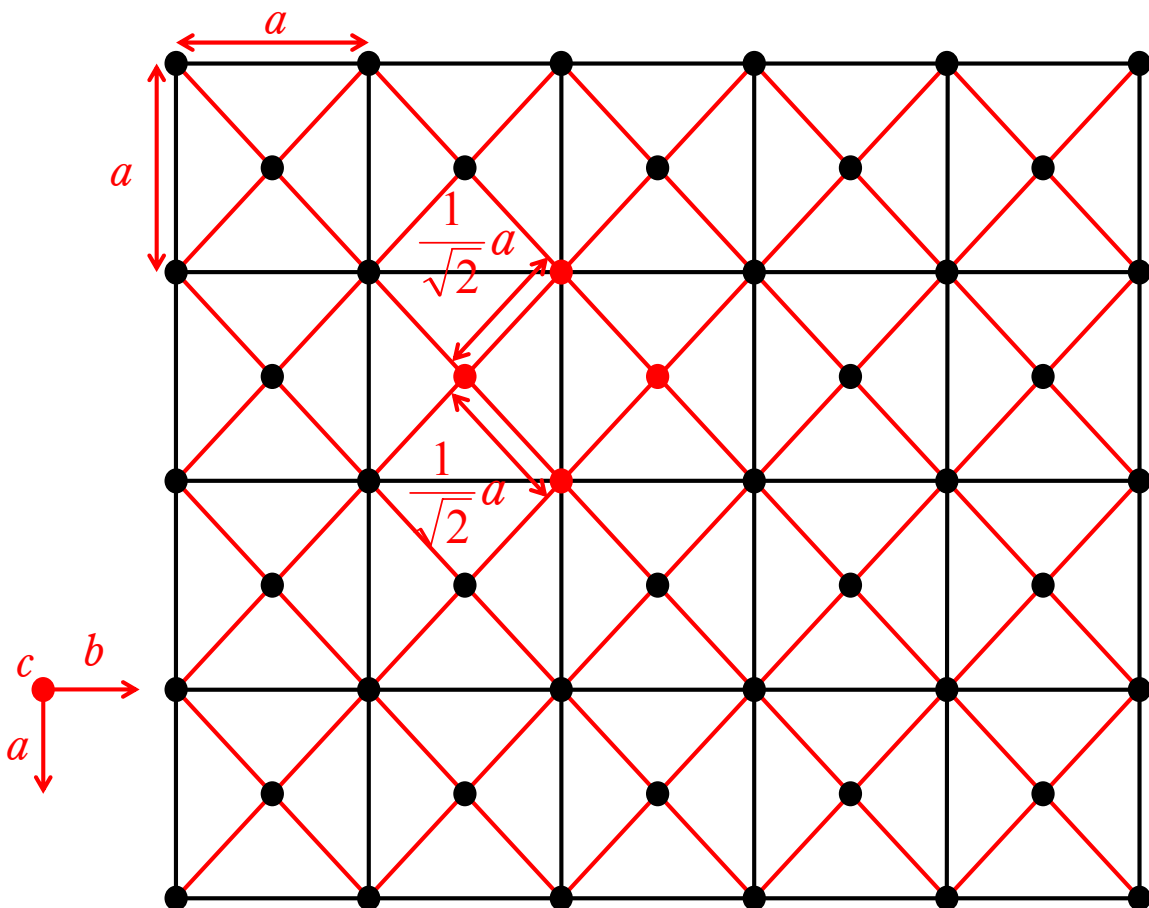
小テスト(12)

(1)底心正方格子は、なぜ14種類のブラベ格子の中に含まれないのか図を描いて説明せよ.

答 格子定数 a の長さが $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ の単純正方格子と同じである.



17



18

(2) 自習問題20・1 $a=0.82\text{nm}$, $b=0.94\text{nm}$, $c=0.75\text{nm}$ の斜方単
位胞の(a){133}面と, (b){399}面の両間隔を計算せよ.

解法 (a) (20・3)式に格子定数とミラー指数を代入する.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1^2}{0.82^2} + \frac{3^2}{0.94^2} + \frac{3^2}{0.75^2} = 27.67$$

$$d^2 = 0.0361 \quad \therefore d = 0.190\text{nm} \quad \text{答. } 0.19\text{nm}$$

(b) {399}面のミラー指数は{133}面の3倍である. したがって

$$\text{面間隔は} 1/3 \text{である.} \quad \text{答. } 0.063\text{nm}$$

19

小テスト(13)

(1) 格子定数 a の体心立方格子を考える.

(1-1) 単位格子を図示せよ.

(1-2) (110)面および $\bar{1}11$ 方向を図示せよ.

(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と $3a$, $2b$, $2c$ で交わる.

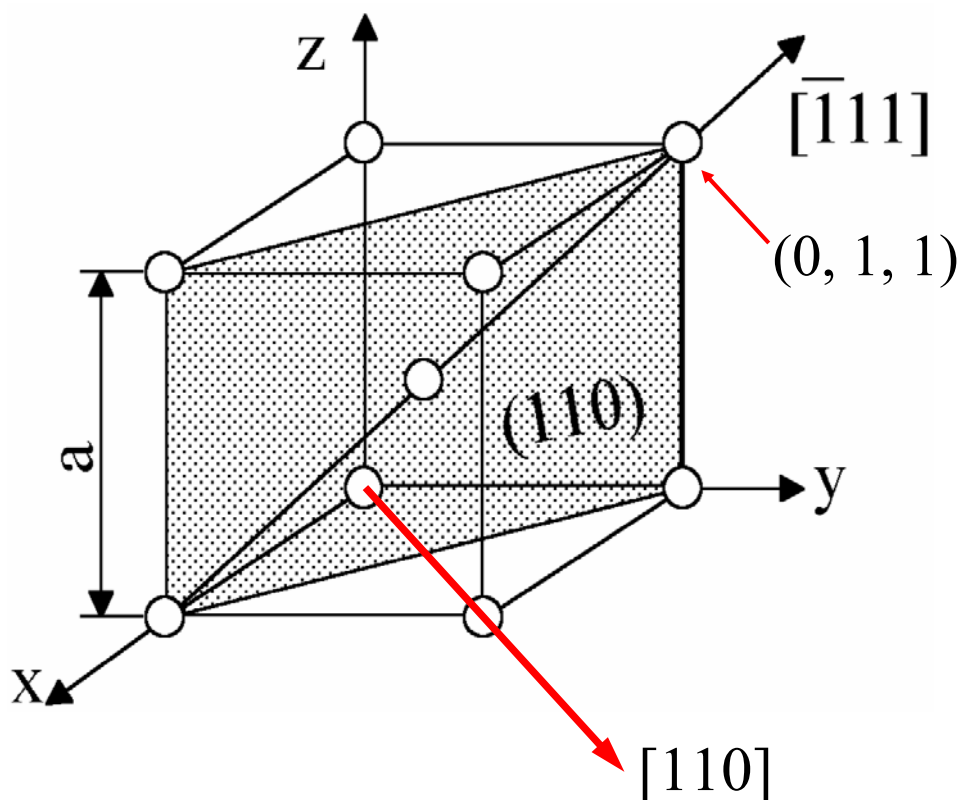
(2-1) この面を図示せよ.

(2-2) この組の面のミラー指数は何か.

20

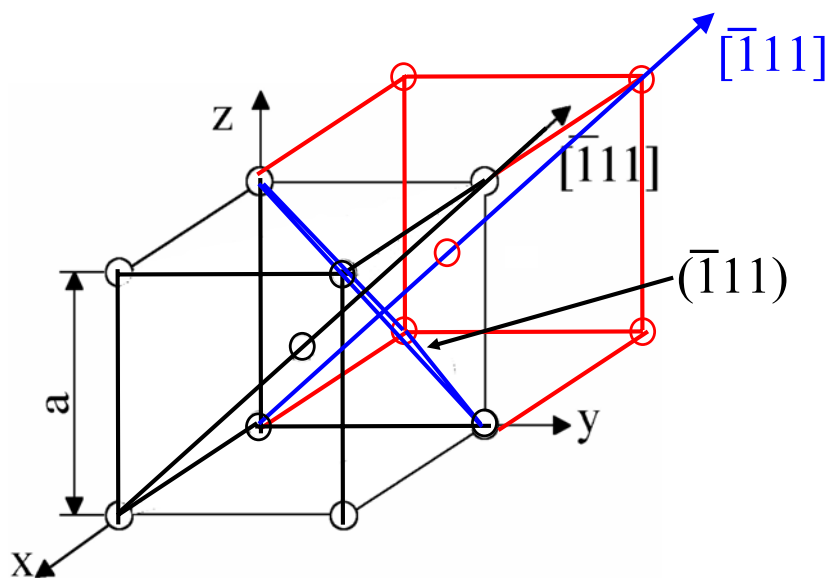
(1-1) 単位格子を図示せよ. 白丸が格子点である.

(1-2) (110)面を図示せよ. ハッチがかかっている面が(110)面である.



(1-2) $[\bar{1}11]$ 方向を図示せよ.

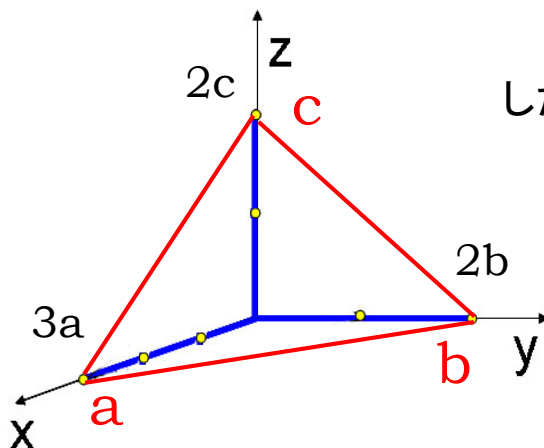
$(-1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$ を結ぶ面 $(\bar{1}11)$ に垂直な方向が $[\bar{1}11]$ である. これと平行な全ての方向を $[\bar{1}11]$ 方向という.



(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と $3a$, $2b$, $2c$ で交わる. この組の面のミラー指数は何か.

ある平面が X , Y , Z 軸とそれぞれ a/h , b/k , c/l で交わる場合, その面は (hkl) 面とよばれる. ただし, hkl の値は整数とする.

左は, X 軸を $3a$, Y 軸を $2b$, Z 軸を $2c$ で切っている面



したがって, $h = 1/3$, $k = 1/2$, $l = 1/2$

この面は、 $(2\ 3\ 3)$ 面

23

281

8章 量子論: 序論と原理

チェックリスト

□1 古典力学では, 放射線は真空中を一定の速さ $c=\lambda\nu$ で進む振動する電磁擾乱(じょうらん, disturbance)として表される.

□2 黒体は, あらゆる振動数の放射線を一様に放出, 吸収する物体である.

□3 黒体のエネルギー出力の波長による変化は, エネルギーの量子化を実践することによって説明される. エネルギー量子化は, エネルギーを離散的な値に限ることで, これから(8・5)式のプランク分布が導かれる.

24

□4 固体のモル熱容量の温度変化は、エネルギー量子化を実践することによって説明される。エネルギー量子化からアインシュタインとデバイの式、(8・7)式と(8・9)式が導かれる。

アインシュタインの式

$$C_{V,m} = 3Rf, \quad f = \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)^2 \quad (8 \cdot 7)$$

デバイの式

$$C_{V,m} = 3Rf, \quad f = 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (8 \cdot 9)$$

□5 分光学的遷移は電磁放射線の吸収、放出、散乱を含む系の量子化されたエネルギー準位の占有数の変化で、 $\Delta E = h\nu$ である。

25

□6 光電効果は、金属が紫外放射線にさらされたときにその金属から電子が放出されることである。 $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi$ で、 Φ は仕事関数、つまり金属から電子を無限遠まで引き離すのに必要なエネルギーである。

□7 光電効果と電子回折は波—粒子二重性、つまり物質と放射線が粒子性と波動性を共有すること確かめる実験である。

□8 ドブローイの式、 $\lambda = \frac{h}{p}$ は、粒子の運動量とその波長を結びつける式である。

□9 波動関数はシュレディンガー方程式を解くことによって得られる数学的な関数であって、系についてのあらゆる力学的な情報を含んでいる。

□10 一次元における時間に依存しないシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

である。

□11 波動関数のボルンによる解釈によると、ある点における $|\psi|^2$ の値、つまり確率密度はその点に粒子を見出す確率に比例する。

□12 量子化とは、力学的なオブザーバブルを離散的な値に限定することである。

□13 許される波動関数は、連続で、連続な一階導関数を持ち、一価で2乗積分可能でなければならない。

27

□14 演算子とは関数に数学的な演算をほどこす何かである。²⁸²位置と運動量の演算子はそれぞれ $\hat{x} = x \times$ と $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ である。

□15 ハミルトニアンは系の全エネルギーに対する演算子、

$\hat{H}\Psi = E\Psi$ であって、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに対する演算子の和である。

□16 固有値方程式は $\hat{\Omega}\Psi = \omega\Psi$ という形の式である。固有値はこの固有値方程式の定数 ω である。固有関数は、固有値方程式中の関数 ψ である。

□17 演算子の期待値は $\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$ である。

第9章 量子論:手法と応用

□1 自由な粒子の波動関数は $\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ であって、

$E = k^2 \hbar^2 / 2m$ である。

□2 長さLの一次元の箱の中の粒子の波動関数とエネルギーは、

それぞれ $\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n=1,2,\dots, \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$

である。ゼロ点エネルギー、つまり許される最低のエネルギーは

$E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ である。

□3 対応原理とは、量子力学で大きな量子数に到達すると古典力学が現れてくる、という原理である。

29

□8 調和運動とは、変位に比例する復元力、 $F = -kx$ の存在のもとでの運動である。ここで、 k は力の定数である。その結果、

$V = (1/2)kx^2$ となる。

□9 量子力学的な調和振動子の波動関数とエネルギーは、それぞれ(9・28)式と(9・25)式に与えられている。

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad y = \frac{x}{\alpha}, \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (9 \cdot 28)$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9 \cdot 25)$$

30

□12 環上の粒子の波動関数とエネルギーは、それぞれ

$$\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i m_l \phi}, \quad E = m_l^2 \hbar^2 / 2I$$

で、

$$I = m r^2, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

である。

□13 球面上の粒子の波動関数は、球面調和関数、つまり関数、

$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ である。エネルギーは

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{で、} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{である。}$$

281

□14 球面上の粒子に対しては、角運動量の大きさは $\{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$ で、角運動量のz成分は $m_l \hbar$, $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ である。

□17 電子では、スピン量子数は、 $s = \frac{1}{2}$ である。

□18 スピン磁気量子数は、 $m_s = s, s-1, \dots, -s+1, -s$ である。

電子では、 $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ である。