

生物応用化学演習 I

無機化学演習 その2

2014年6月16日

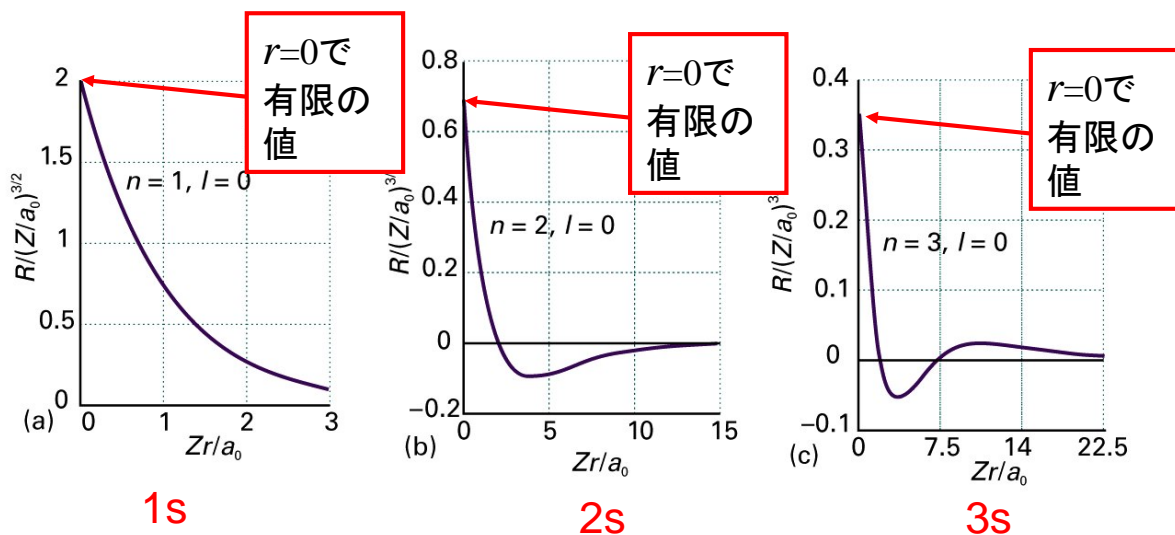
レポート課題の解答例

1

[1]水素型原子の動径波動関数のうち, 1s, 2s, 2p, 3s, および3pオービタルの形を図示し, それぞれの特徴を指摘せよ.

特徴

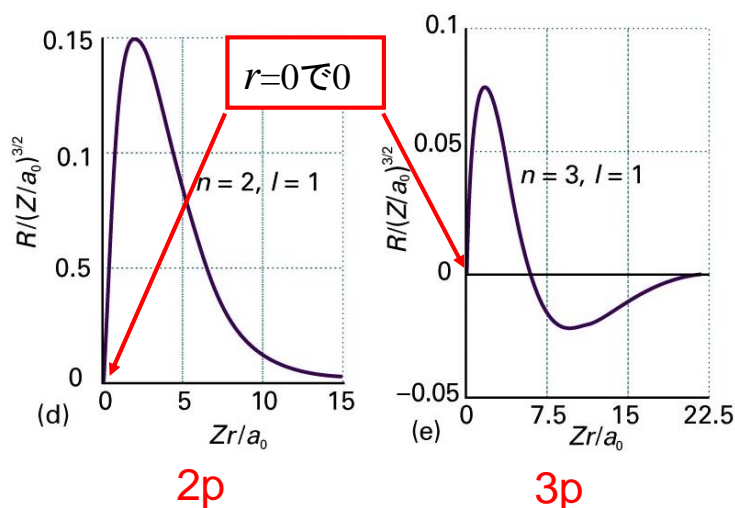
(1)sオービタルは原子核位置 $r=0$ で有限の値を持つ.



[1]水素型原子の動径波動関数のうち, 1s, 2s, 2p, 3s, および3pオービタルの形を図示し, それぞれの特徴を指摘せよ.

特徴

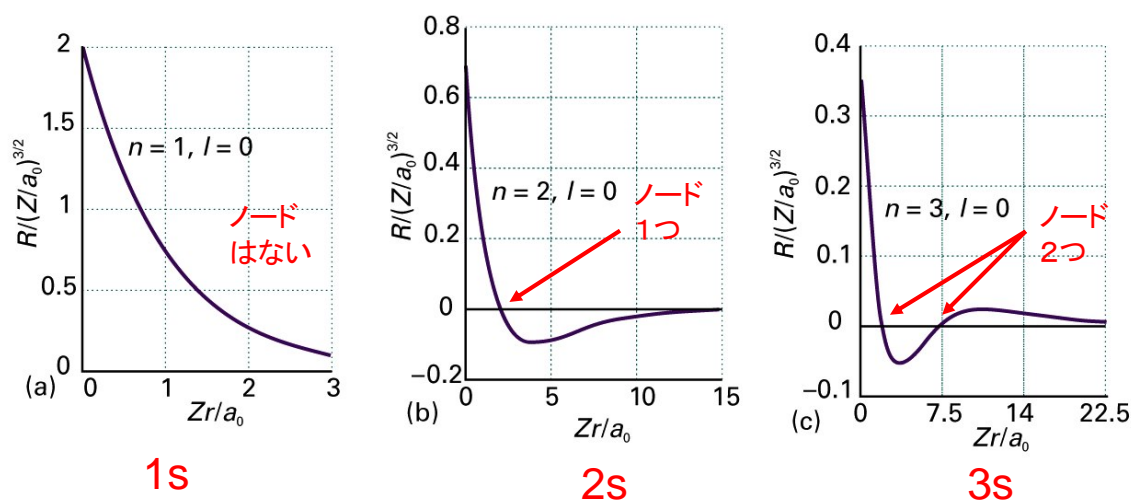
(2) pオービタルは $r=0$ で動径波動関数はゼロである.



[1]水素型原子の動径波動関数のうち, 1s, 2s, 2p, 3s, および3pオービタルの形を図示し, それぞれの特徴を指摘せよ.

特徴

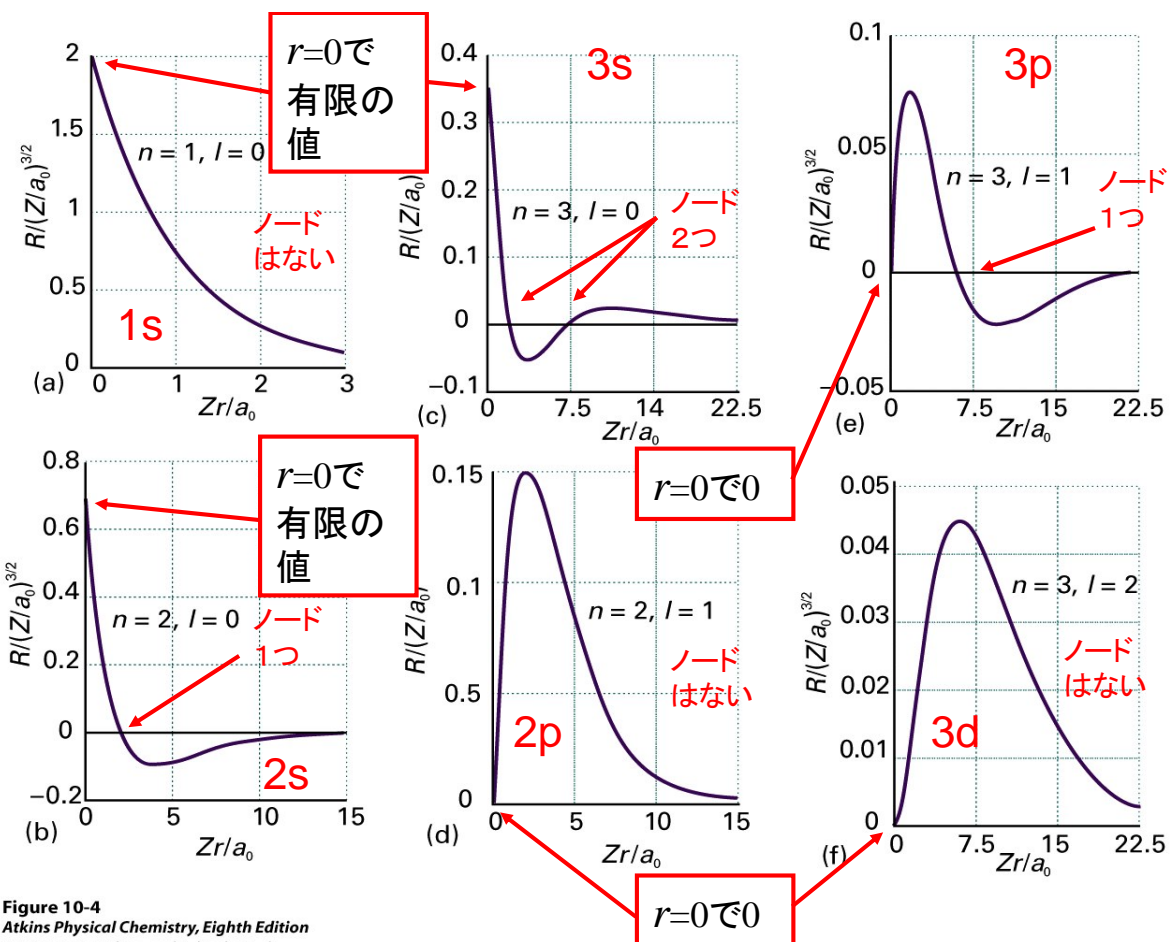
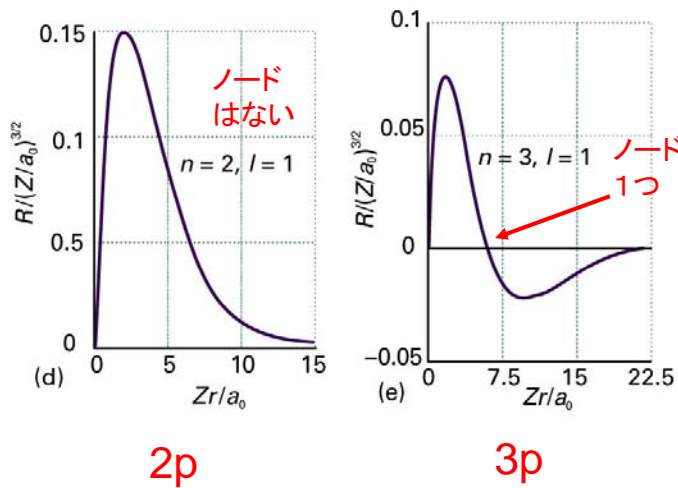
(3) 1s, 2s, 3sオービタルは, 順に1, 2, 3個のノードを持つ.



[1]水素型原子の動径波動関数のうち, 1s, 2s, 2p, 3s, および3pオービタルの形を図示し, それぞれの特徴を指摘せよ.

特徴

(3) 3pオービタルは1, 2個のノードを持つ

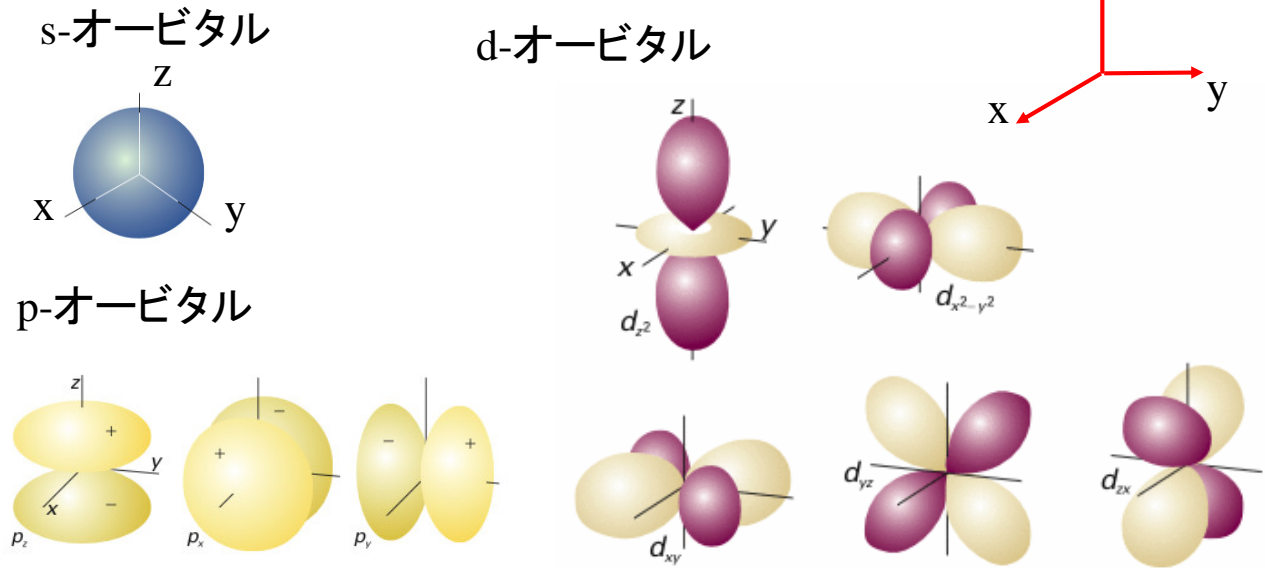


336

Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 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

[2]水素型原子の原子オービタルのうち, s, p, dオービタルの境界面を図示せよ. xyz座標軸を明記せよ



[3]水素型原子の1sオービタルの動径分布関数 $P_{1s}(r)$ は次式(1)で表される.

$$P_{1s}(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \quad (1)$$

基底状態の水素原子で, 電子が見出される確率が最も高い最大確率の半径を求めよ.

極大点では $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ である. 水素原子では $Z=1$ である.

$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= \frac{4}{a_0^3} \left(2re^{-\frac{2r}{a_0}} + r^2 \left(-\frac{2}{a_0} \right) e^{-\frac{2r}{a_0}} \right) \\ &= \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} 2r \left(1 - \frac{r}{a_0} \right) = 0 \end{aligned}$$

$r=a_0$ (ボーア半径)で極大となる. 基底状態の水素原子で, 電子が見出される確率が最も高い最大確率の半径はボーア半径 a_0 である. [例題10・3]

[4] 次の文を読み, 下の問1および問2に答えよ.

エネルギー E をもって一次元で運動している質量 m の粒子に対する, 時間に依存しないシュレディンガー方程式は, 次式(2)で表される.

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

ここで, 第1項は運動エネルギー, 第2項はポテンシャルエネルギーを表している. $V(x)$ は点 x における粒子のポテンシャルエネルギーである. (2)式はハミルトニアン \mathcal{H} を用いて, $\mathcal{H}\psi = E\psi$ という形に書くことができる.

図1のようなポテンシャル V にしたがう質量 m の粒子の運動を考えよう. これは, 1次元の限られた領域を運動する粒子の「箱の中の粒子」の問題と呼ばれている.

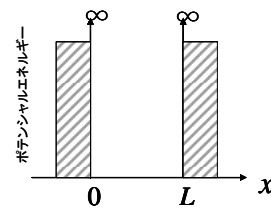


図1. 1次元の領域 $0 \leq x \leq L$ に閉じ込められた粒子のポテンシャルエネルギー

$x=0$ と $x=L$ に, 無限の高さを持つ壁があり, この粒子はこれらの壁の間に閉じ込められているとする. ポテンシャルエネルギー V は次のように表わされる.

$$\begin{cases} x < 0, & x > L & \text{で} & V = \infty, \\ 0 \leq x \leq L & & \text{で} & V = 0 \end{cases}$$

粒子は壁の間に閉じ込められているので, 波動関数 ψ は, $x < 0, x > L$ の領域では $\psi = 0$ である.

問1. 1次元の領域 $0 \leq x \leq L$ に閉じ込められた粒子の, 領域におけるハミルトニアン(ハミルトン演算子) \mathcal{H} を書け.

壁の間の領域でポテンシャルエネルギーはゼロであるので, シュレディンガー方程式は「自由粒子」のものと同じであり, 第1項の運動エネルギーの項だけで表される.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

問2. 1次元の領域 $0 \leq x \leq L$ に閉じ込められた粒子のシュレディンガー方程式を解くと、この粒子の波動関数 Ψ は次式(3)で与えられる。この粒子のエネルギー E を計算せよ。答えだけ書いてあっても零点です。波動関数 Ψ から計算する過程の式を全部示しなさい。

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots \quad (3) \quad \boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi}}$$

[解答例]

エネルギーの演算子はハミルトニアンであるから、波動関数をシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\Psi_n(x) = E\Psi_n(x)$$

に代入して、その固有値としてエネルギーを求めればよい。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\Psi_n(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_n(x) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \left\{-\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right\} \\ &= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \Psi_n(x) = \left(\frac{\hbar^2}{4\pi^2}\right) \left(\frac{n^2 \pi^2}{2mL^2}\right) \Psi_n(x) \\ &= \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \Psi_n(x) \end{aligned}$$

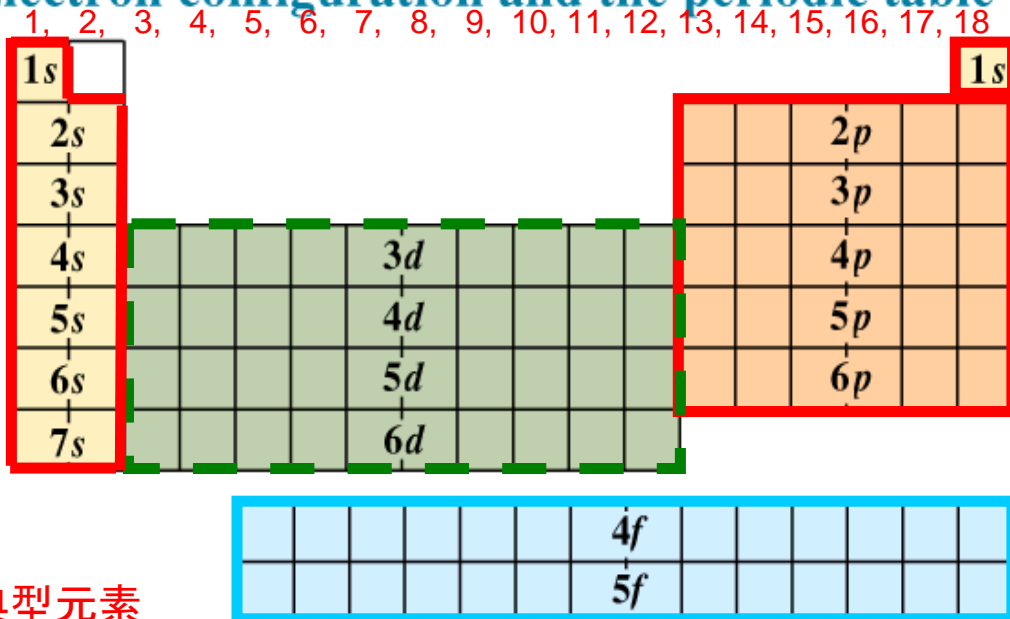
$$\boxed{E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}}$$

[5] 次の文を読んで、(1)~(7)に答えなさい。

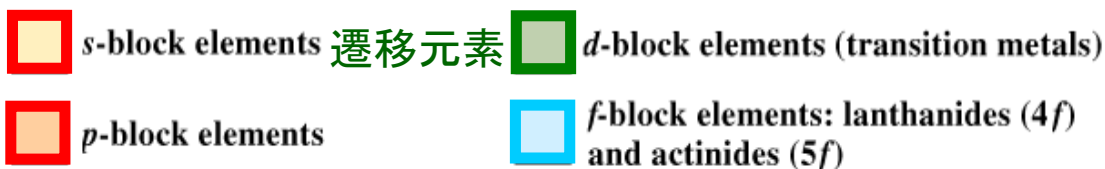
元素の周期表を図1に示す。18個の族は電子がs, p, dおよびfオービタルを満たしていくときにつくられる元素によって、それぞれs-ブロック元素, p-ブロック元素, d-ブロック元素およびf-ブロック元素に分けられる。s-およびp-ブロック元素は[①**典型**]元素, d-およびf-ブロック元素は[②**遷移**]元素と呼ばれる。また, f-ブロック元素のうち第6周期第3族のLaからLuまでの15元素を[③**ランタノイド**]元素, 第7周期第3族のAcからLrまでの15元素を[④**アクチノイド**]元素という。図2に元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットした図を示す。第1イオン化エネルギーの値は, s-およびp-ブロック元素では一定の周期性を示すが, d-およびf-ブロック元素ではほぼ一定の値を示す。

(1) 文中の[①]~[④]に当てはまる語句または記号を記せ。

Electron configuration and the periodic table



典型元素



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR08_14.PIC

13

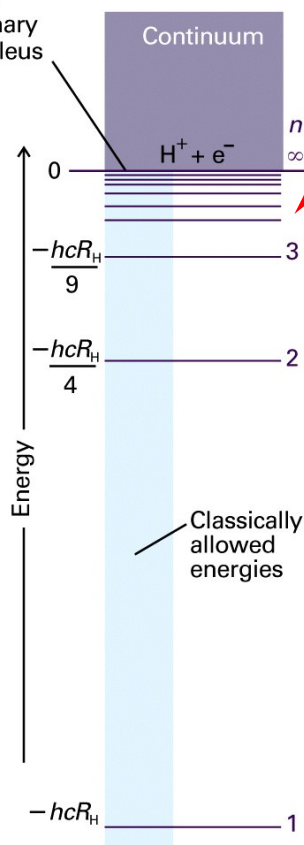
(2)第1イオン化エネルギーとは何か説明せよ。

原子から1個の電子を取り1価の陽イオンにするために必要な最小のエネルギーを**第1イオン化エネルギー**という。

(4) s-およびp-ブロック元素では、第1イオン化エネルギーが、同じ周期において周期表の左から右へ行くにつれて大きくなる傾向にある理由と、同じ族において周期表の上から下に行くにつれて小さくなる傾向にある理由を電子配置に基づいて説明せよ。

同じ周期では、周期表の右に行くにつれて核の電荷が大きくなるとともに、同じ副殻の電子数が増えるので、有効核電荷が大きくなる。核と価電子の間のクーロン引力が大きくなるためにイオン化エネルギーは大きくなる。同じ族では、周期表の下に行くとも核の電荷は大きくなるが、より外側の副殻に電子が入って行く。内側の電子による遮蔽があるので、核と価電子の間のクーロン引力は徐々に小さくなるためイオン化エネルギーも小さくなる。

Energy of widely separated stationary electron and nucleus



電子が陽子(水素原子核)から無限遠に離れたとき(全く相互作用がないとき)のエネルギーをゼロとする。
 $H \rightarrow H^+ + e^-$

イオン化エネルギー

$$I = hcR_H$$

図10・5 水素原子のエネルギー準位 準位の位置は、プロトンと電子が無限遠に離れて静止している状態を基準にした**相対的なもの**である。

水素原子Hのときが最もエネルギーが低い。

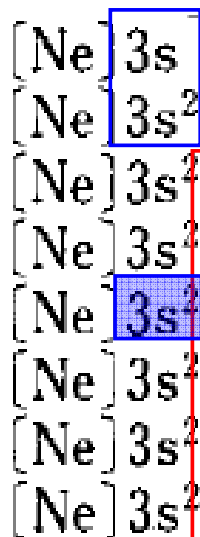
Figure 10-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

15

原子番号 元素記号

電子配置

11	Na
12	Mg
13	Al
14	Si
15	P
16	S
17	Cl
18	Ar

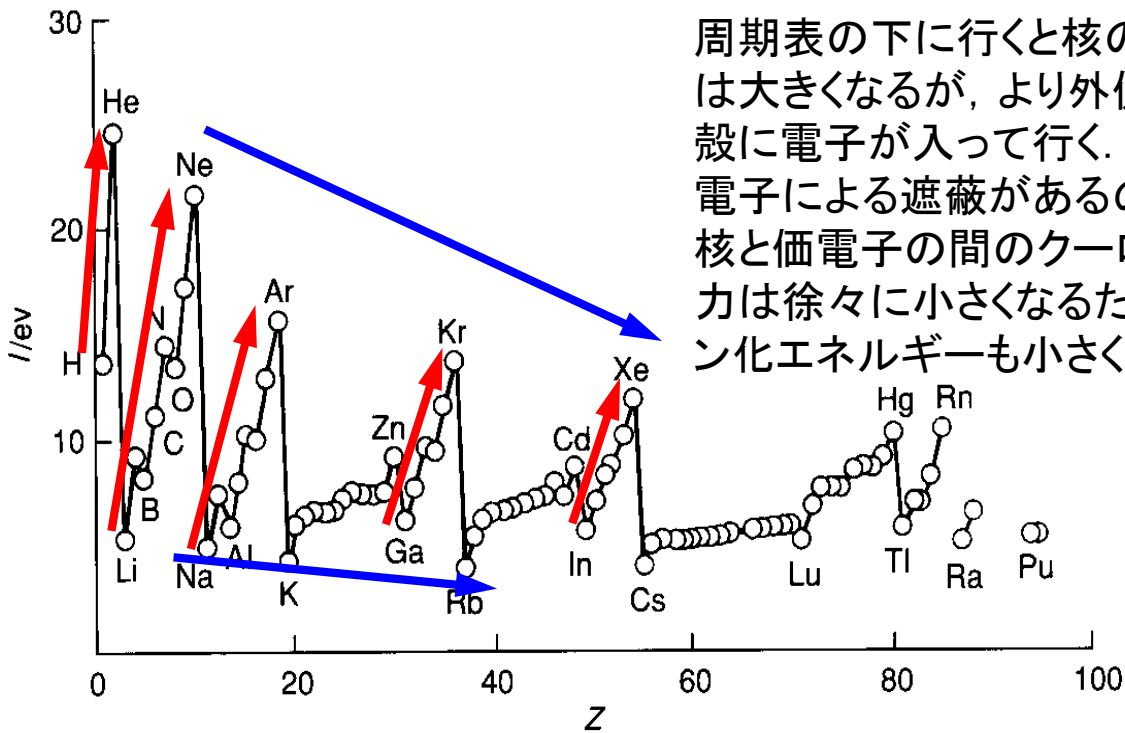


電子はsオービタルに順番に入る

電子はpオービタルに順番に入る

P(3p³)は球対称であり、S(3p⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い。

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ためイオン化エネルギーが大きくなる。



周期表の下に行くとも核の電荷は大きくなるが、より外側の副殻に電子が入って行く。内側の電子による遮蔽があるので、核と価電子の間のクーロン引力は徐々に小さくなるためイオン化エネルギーも小さくなる。

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。

(3) 図1の周期表の中の元素のうち、非金属元素はどれか、水素の例にならって非金属元素の枠内に斜線を入れよ。

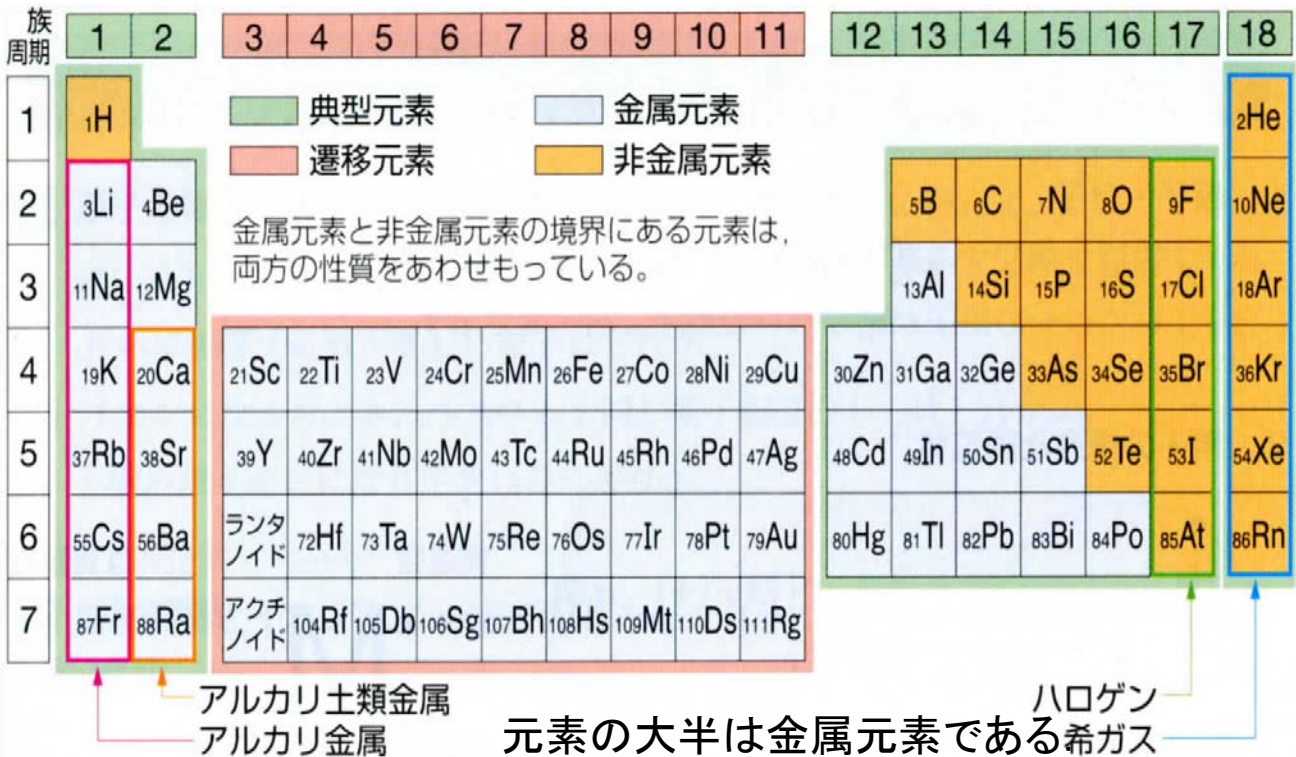


図35 元素の周期表

(5)第2周期の元素の第1イオン化エネルギーは、上に示したように周期表の左から右に行くにつれて大きくなる傾向はあるが、単調に増加してはいない。ベリリウムよりもホウ素の方が、また窒素よりも酸素の方がイオン化エネルギーが小さい理由をそれぞれの電子配置を例にならって示して説明せよ。

ベリリウムの電子配置は $1s^2 2s^2$ であり、各オービタルに電子が詰まった閉核構造である。ホウ素の電子配置は $1s^2 2s^2 2p$ であり、 $2p$ 電子が外れると、 $1s^2 2s^2$ の安定な閉核構造をとるのでイオン化エネルギーが低い。

窒素の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^3$ であり、最外殻の $2p$ オービタルに1つずつ電子が入った半閉核構造を持つ。酸素の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^4$ であり、 $2p$ 電子が1つ外れると半閉核構造をとるので、4つ目の $2p$ 電子のイオン化エネルギーは小さい。窒素では最外殻の $2p$ 電子が3つの $2p$ オービタルに1つずつ入るのに、酸素では4つ目の電子がペアを作って1つのオービタルに2つの電子が入らなければならないので、電子間相互作用が大きいので、電子を1つ取り去って、各オービタルに1つずつ電子が入った半閉核構造が安定である。

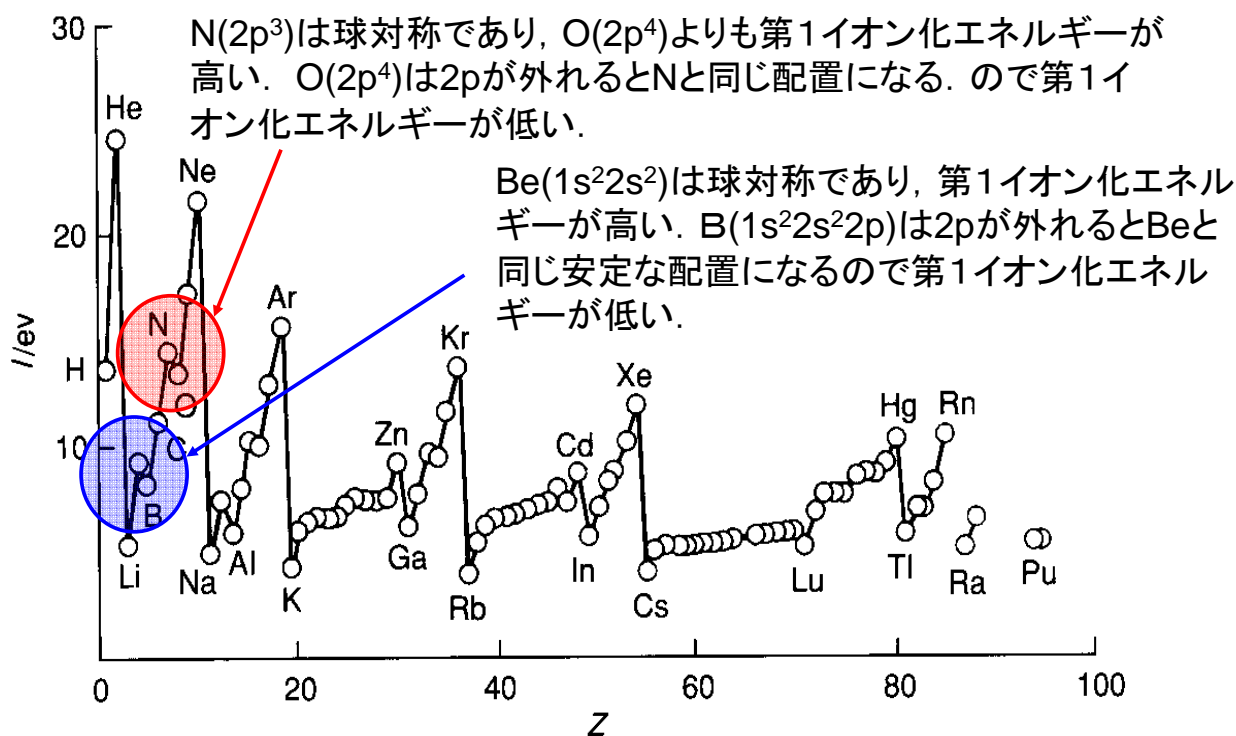


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

(6) ナトリウムの第1イオン化エネルギーがネオンに比べてずっと小さい理由を，上の例にならって電子配置を示して説明せよ．

Neの電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6$ であり、安定な閉核構造を持つため第1イオン化エネルギーが大きい．

Naの電子配置は $[\text{Ne}]3s^1$ である．Naは3s電子を1つ放出すると安定な閉核構造を持ち安定なNeの電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6$ を取ることができるので、第1イオン化エネルギーが小さい．

(7) 第4周期の最初のいくつかの元素の基底電子配置は次のようである．

19 K $[\text{Ar}]4s$, 20 Ca $[\text{Ar}]4s^2$, 21 Sc $[\text{Ar}]3d4s^2$ (原子番号, 元素記号, 最外殻電子配置)

ここで、原子番号、元素記号、最外殻電子配置の順に示してあり、 $[\text{Ar}]$ はアルゴンの基底電子配置である．原子番号22番のTiから順番に、30 Znまでの元素の最外殻電子配置を上例にならって記せ．

Ti $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$, V $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$,

Cr $[\text{Ar}]3d^5 4s$,

Mn $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$, Fe $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$, Co $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$, Ni $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$,

Cu $[\text{Ar}]3d^{10} 4s$,

Zn $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$