

1章 原子の構造

練習 1.1

まず、モル結合エンタルピーをアボガドロ定数で割り、単一の O_2 分子が解離するために必要なエネルギーを求める。

$$E = \frac{495 \text{ kJ mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = \frac{495000 \text{ J mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 8.22 \times 10^{-19} \text{ J}$$

次にプランク関係式から、このエネルギーをもつ光子の振動数を計算する。

$$E = h\nu$$

$$\nu = \frac{E}{h}$$

$$\nu = \frac{8.22 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

光子の振動数から、その波長を計算できる。

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\lambda = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 2.42 \times 10^{-7} \text{ m} = 242 \times 10^{-9} \text{ m} = 242 \text{ nm}$$

練習 1.2

この問題では、電子の理想的な波長は282pmと与えられている。
ド・ブロイの関係式から、電子の運動量と速度を計算する。

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$p = m_e \times v_e = \frac{h}{\lambda}$$

$$v_e = \frac{h}{\lambda \times m_e} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{282 \times 10^{-12} \text{ m} \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} = 2.58 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

この式から、必要な速度は回折する粒子の質量に反比例するので、中性子を回折に用いるときは低速でなくてはならない。方程式に中性子の質量を代入すると、次のようになる。

$$\begin{aligned} v_{\text{neutron}} &= \frac{h}{\lambda \times m_{\text{neutron}}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{282 \times 10^{-12} \text{ m} \times 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}} \\ &= 1400 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

▶ 単位の変換に注意.
 $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$

▶ 代入するとき速度の単位は m s^{-1} でなければならない。ジュールはSI単位系の誘導単位で、 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ である。得られる答えの単位は m s^{-1} である。

$$\begin{aligned} v_e &= \frac{h}{\lambda \times m_e} = \frac{\text{J s}}{\text{m kg}} \\ &= \frac{\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ s}}{\text{m kg}} = \text{m s}^{-1} \end{aligned}$$

練習 1.3

まず光子のエネルギーを計算する.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{169 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

放出された電子の波長は与えられているので, そこから電子の速度がわかる. したがって電子の運動エネルギーは以下のようになる (v は電子の速度, m_e は電子の質量).

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$p = m_e \times v = \frac{h}{\lambda}$$

$$v = \frac{h}{\lambda \times m_e}$$

$$v = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{727 \times 10^{-12} \text{ m} \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} = 1.001 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

したがって放出された電子の運動エネルギーは, 次のようになる.

$$E_{KE} = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$E_{KE} = \frac{1}{2} \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.001 \times 10^6 \text{ m s}^{-1})^2 = 4.56 \times 10^{-19} \text{ J}$$

光子のエネルギーと放出された電子の運動エネルギーを使って仕事関数は次のように表せる.

$$\begin{aligned} \Phi &= E_{\text{photon}} - E_{\text{electron}} \\ &= 1.18 \times 10^{-18} \text{ J} - 4.56 \times 10^{-19} \text{ J} = 7.24 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

▶ 電子の波長から運動エネルギーが直接求められる.

$$\begin{aligned} E_{KE} &= \frac{1}{2} m \left(\frac{p}{m} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} \\ &= \frac{\left(\frac{h}{\lambda} \right)^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} \end{aligned}$$

最後に, アボガドロ数をかけて 1000 で割り, 単位を kJ mol^{-1} に変換する.

$$\Phi = \frac{7.24 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{1000} = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$$

練習 1.4

(a) まず仕事関数と運動エネルギーを, 物質に依存しない, 一電子を放出するために必要なエネルギーと電子 1 個あたりの運動エネルギーに変換する.

$$\Phi = \frac{\Phi_{\text{kJ mol}^{-1}} \times 1000}{N_A} = \frac{202.6 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1000 \text{ J kJ}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3.36 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{KE} = \frac{E_{KE, \text{kJ mol}^{-1}} \times 1000}{N_A} = \frac{30 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1000 \text{ J kJ}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.98 \times 10^{-20} \text{ J}$$

方程式 $E_{KE} = h\nu - \phi$ を使って、光子の振動数を求める。そして、 $\lambda = c/\nu$ を用いて波長に変換する。

$$h\nu = E_{KE} + \phi$$

$$\nu = \frac{E_{KE} + \phi}{h} = \frac{4.98 \times 10^{-20} \text{ J} + 3.36 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 5.82 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5.82 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 5.15 \times 10^{-7} \text{ m} = 515 \text{ nm}$$

515nm の波長の光子は電磁スペクトルの可視光領域にあり、緑色を呈する。

(b) ここでもまず電子1個の運動エネルギーと速度を計算する。

$$E_{KE} = \frac{E_{KE, \text{kJ mol}^{-1}} \times 1000}{N_A} = \frac{30 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1000 \text{ J kJ}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.98 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$E_{KE} = 1/2 m_e v^2$ なので、これを v について解くと次のようになる。

$$v = \sqrt{\frac{2E_{KE}}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \times 4.98 \times 10^{-20} \text{ J}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = 3.31 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$$

最後に、これらの電子が光速の何%かを求める。

$$100 \times \left(\frac{3.31 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}}{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \right) = 0.11 \%$$

練習 1.5

(a) 共通エネルギーレベル $n=3$ に遷移するパッシェン系列の最初の3本の線の振動数を計算する問題である。つまり、最初の3本の線の初めのエネルギーレベルは $n=4, 5, 6$ である。

リュードベリ定数の単位は、用いた振動数の単位で決まるので、とくに単位変換の必要はない。

n_i	$\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2}$	振動数 (Hz)
4	$\frac{1}{9} - \frac{1}{16} = \frac{7}{144}$	1.60×10^{14}
5	$\frac{1}{9} - \frac{1}{25} = \frac{16}{225}$	2.34×10^{14}
6	$\frac{1}{9} - \frac{1}{36} = \frac{1}{12}$	2.74×10^{14}

- (b) バルマー系列は $n=2$ に遷移する。ここで n の値が高くなるほど、隣接したエネルギーレベル間のエネルギー差は減少する。たとえば $n=3$ と $n=2$ の差は、 $n=4$ と $n=3$ の差よりも大きい。二つのレベルのエネルギーの差は、観測された線の振動数を用いて、プランクの式 $\Delta E = h\nu$ で表せる。つまり、光子のエネルギーと振動数は比例し、それゆえ、バルマー系列の最初の 3 本の線の振動数は、パッシェン系列の最初の 3 本の線の振動数よりも高くなる。

練習 1.6

- (a) 最も高いエネルギー線は、遷移エネルギーレベルの最も大きい差と一致する。 n の値が高くなるほど、隣接したレベルのエネルギー差は減少する。具体的には、 $n=2$ と $n=1$ の差は $n=3$ と $n=2$ のエネルギー差よりも大きい。したがって、最高のエネルギー線は n の最低の値のエネルギーレベルまでの遷移と一致しているはずである。最低の n の値は $n=1$ であるから、 $n=1$ に遷移する系列はすべてライマン系列に属する。最も高いエネルギー線は $n=2$ に遷移するので、 $n=2$ に遷移するすべての遷移はバルマー系列になる。

したがって、(i) と (v) はライマン系列に、(ii) と (iv) はバルマー系列に属しているといえる。また (iii) はどちらにも属さない、次に高いエネルギー系列で、 $n=3$ に遷移するパッシェン系列である。

- (b) これらの線はバルマー系列なので、 $n=2$ になる。

リュードベリ定数は波数で表されるのに対し、ここでは波長が二つ与えられていることに注意しよう。つまり、答えを求めるには波長を波数に変換する必要がある。

与えられた値に合うように、リュードベリの式に n_i を代入して、答えを見つけることもできるが、これには時間がかかる。そこで、リュードベリの式を n_i について解き、整数値を得られるときにこれらの線がバルマー系列に属すると証明すればよい。

まず、リュードベリ定数の単位に合うように波長から波数を求める。

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\bar{\nu}_1 = \frac{1}{656 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.52 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_2 = \frac{1}{486 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.06 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

リュードベリの式を変形し、線の波数に代入する。

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{\bar{\nu}}{R_H} = \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}$$

$$\frac{1}{n_i^2} = \frac{1}{n_f^2} - \frac{\bar{\nu}}{R_H}$$

$$\frac{1}{n_i^2} = \frac{R_H - \bar{\nu} n_f^2}{n_f^2 R_H}$$

$$n_i^2 = \frac{n_f^2 R_H}{R_H - \bar{\nu} n_f^2}$$

$$n_i = \sqrt{\frac{n_f^2 R_H}{R_H - \bar{\nu} n_f^2}}$$

線の波数に値を代入し、 $n_f = 2$ とリュドベリ定数を当てはめれば、それぞれの n_i の値を求められる。

$$n_i = \sqrt{\frac{n_f^2 R_H}{R_H - \bar{\nu} n_f^2}} = \sqrt{\frac{2^2 \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}}{(1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) - (1.52 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \times 2^2)}} = 3$$

$$n_i = \sqrt{\frac{n_f^2 R_H}{R_H - \bar{\nu} n_f^2}} = \sqrt{\frac{2^2 \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}}{(1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) - (2.06 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \times 2^2)}} = 4$$

整数値が得られていることから、これらの線はバルマー系列であることがわかる。

練習 1.7

- (a) 軌道によって n と l が決まる。数から n の値が、文字から l の値が決まるので、

文字	s	p	d	f
l の値	0	1	2	3

m_l は $-l$ から $+l$ までの整数値をとるので、これらの値を表に整理すると以下ようになる。

軌道	n	l	m_l
2s	2	0	0
2p	2	1	-1, 0, +1
3s	3	0	0
3p	3	1	-1, 0, +1
3d	3	2	-2, -1, 0, +1, +2

- (b) 節は全部で $n-1$ 個、角度節は l 個、動径節は $n-l-1$ 個であるから、(a) の答えから、次のようになる。

軌道	n	l	すべての節	角度節	動径節
2s	2	0	1	0	1
2p	2	1	1	1	0
3s	3	0	2	0	2
3p	3	1	2	1	1
3d	3	2	2	2	0

- (c) 水素原子において、軌道のエネルギーは n だけで決まり、 n が大きくなれば軌道のエネルギーも大きくなる。したがって、2s 軌道および 2p 軌道が縮重しており、縮重した 3s, 3p, 3d 軌道よりも (2s 軌道や 2p

軌道の) エネルギーが低いと予測できる。

練習 1.8

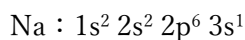
軌道がもつ角度節から l の値を求めることができる。また節の全数は $n-1$ で与えられ、 $n = \text{動径節} + \text{角度節} + 1$ であるから、 n もわかる。

	動径節	角度節	l	n	軌道
(a)	0	0	$0 = s$	$0+0+1=1$	1s
(b)	1	1	$1 = p$	$1+1+1=3$	3p
(c)	2	2	$2 = d$	$2+2+1=5$	5d
(d)	0	2	$2 = d$	$0+2+1=3$	3d
(e)	1	3	$3 = f$	$1+3+1=5$	5f

練習 1.9

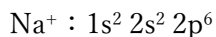
- (a) 中性のナトリウムには電子が 11 個ある。構成原理と、いくつの電子が s 軌道と p 軌道に含まれるかがわかっていれば、電子配置は容易に決定できる。

1s 軌道には 2 電子が入り、2s 軌道には次の 2 電子が入る。2p 軌道には 6 電子が入り、残った最後の 1 個の電子は、3s 軌道に入る。

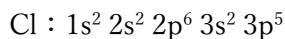


不対電子は 1 個である。

- (b) ナトリウムイオンの電子数は 10 個である (1 電子をナトリウムから失い、1 価の陽イオンになっている)。最も高いエネルギーの電子が最初に失われるので、不対電子がない、次の電子配置となる。

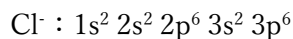


- (c) 中性の塩素の電子は 17 個で、中性のナトリウムよりも 6 個多い。したがってナトリウムの電子配置に 6 電子を追加して考えると、ナトリウムの 3s 軌道には 1 電子が入っており、もう 1 電子を収容できる。残った 5 電子は、さらに高いエネルギーの軌道である 3p 軌道に入る。3p 軌道には最大で 6 電子が入る。したがって、電子配置は以下の通り。



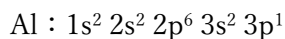
不対電子は 1 個。

- (d) 塩化物イオンは 1 価の負電荷をもつ。したがって、中性の塩素の電子配置に 1 電子を追加する。塩素の最も高いエネルギーをもつ軌道は、3p 副殻で、中性の塩素ではここに 5 電子が入っている。この副殻は最大で 6 電子を収容できるので、電子配置は以下のようになる。



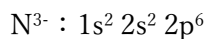
不対電子はない。

- (e) アルミニウムの電子数は塩素より 4 電子少ない, 13 である. したがって, 塩素の電子配置の最も高いエネルギーをもつ軌道から 4 電子を引けばよい.

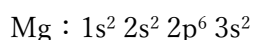


不対電子は 1 個.

- (f) 窒化物イオン N^{3-} は, -3 価なので, 窒素よりも電子が 3 個多い. したがって, 電子数は 10 個である. これは, Na^+ の電子数と同じであるから, 電子配置も同じになる. また, 不対電子ももたない.

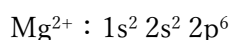


- (g) 中性のマグネシウムの電子数は 12 である. これは中性のナトリウムより 1 個多い. ナトリウムの電子配置をもとに考えると, 3s 軌道を満たすように 1 電子を加えれば, 中性のマグネシウムの電子配置になる.



不対電子はない.

- (h) マグネシウムイオン Mg^{2+} は, $+2$ 価なので, 中性のマグネシウムよりも電子が 2 個少ない. したがって, Na^+ や N^{3-} と同じく, 電子は 10 個である. これらは同じ電子配置で, かつ不対電子をもたない.



練習 1.10

このような問題は, 例題 1.5A や練習 1.9 と同様に解くことができるが, 貴ガスの省略形を使えば, 完全な電子配置をつくる必要がなく, 簡単に電子配置を決めることができる.

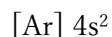
- (a) リチウムはヘリウムよりも陽子が 1 個多いので, 電子もヘリウムより 1 個多い. したがって, ヘリウムの電子配置に 1 電子を追加すればよい. リチウムは周期表の第二周期にあるから, 2s 軌道に 1 電子が入る. したがって, 電子配置は次のようになる.



- (b) 硫黄イオン S^{2-} は中性の硫黄よりも電子が 2 個多い. つまり, 電子は 18 個で, アルゴンと同じ数である. したがってアルゴンと同じ電子配置になるので, 電子配置は次のようになる.



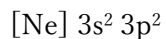
- (c) カルシウムはアルゴンよりも陽子が 2 個多く, つまり中性原子はアルゴンよりも電子が 2 個多い. したがって, 内殻電子の省略形としてアルゴンを用いればよい. カルシウムは周期表の第 4 周期の列にあるので, 追加の 2 電子は 4s 軌道に入る.



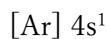
- (d) ヨウ化物イオン I^- は負電荷をもつので, ヨウ素より 1 電子多い. したがって, キセノンと電子数 (電子配置) が同じになるので, 次のようになる.



- (e) ケイ素はネオンより 4 電子多いので、電子の閉殻を表すのにネオンを用いればよい。ケイ素は周期表の第 3 周期の列にあるので、まず 2 電子を 3s 軌道に入れ、残りの 2 電子を、次にエネルギーが低い 3p 軌道に入れる。



- (f) カリウムはアルゴンより 1 電子多い。周期表の第 4 周期の列にあるので、追加の電子は 4s 軌道に入る。



- (g) 中性のバリウムはキセノンより 2 電子多いので、バリウムイオン Ba^{2+} はキセノンと同じ電子配置をもつ。



- (h) 水素化物イオン（ヒドريدイオン）は水素より 1 電子多い。すなわち、ヘリウムと同数の電子をもつ。

