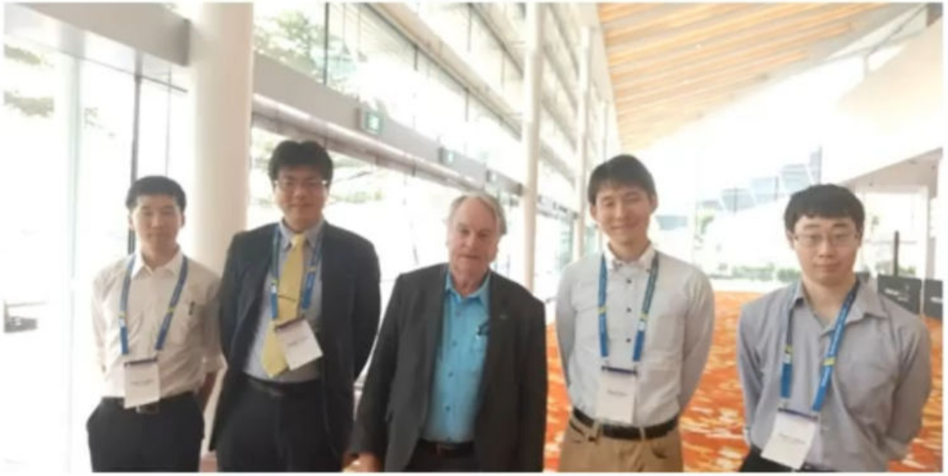
化学基礎 I

化学基礎1を担当します入山です！皆さん　よろしく！私は蓄電池電池、特に全固体リチウム電池の研究をしています。
2019年、リチウムイオン電池の開発に貢献した3名の研究者にノーベル化学賞が授与されました。
左の写真は受賞者のお一人、吉野彰先生です。受賞された年の秋の学会でお会いする機会を頂きました。
右の写真はもう一人の受賞者、スタンリー・ウィッティンガム先生です。昨年シンガポール（@マリーナベイサンズ）で主催した学会にお越し頂き、ラボメンバーと一緒に写真をとらせていただきました。



この授業の目的
高校化学と大学化学のかけはし

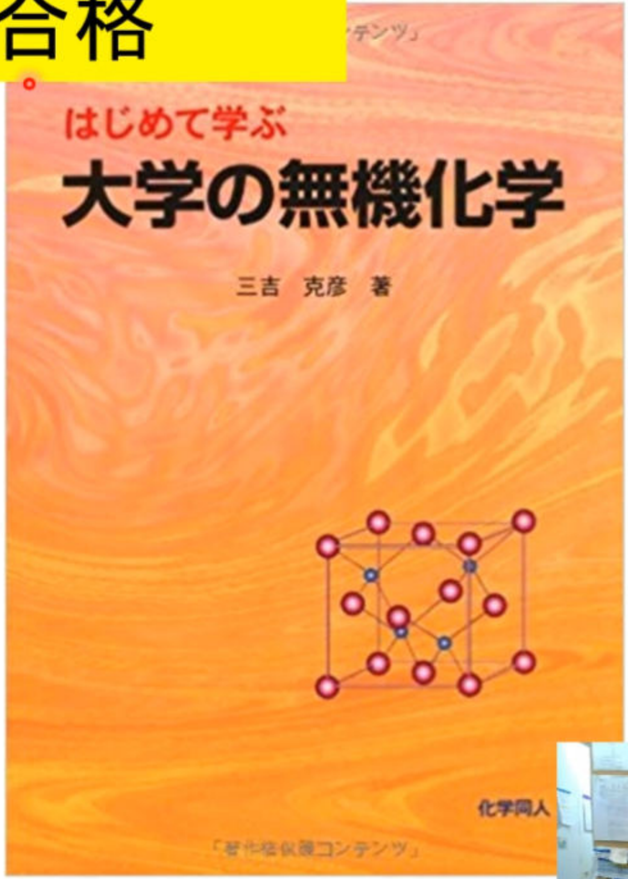
工学研究科　マテリアル工学科　入山　恭寿
工・9号館　519号室
iriyama@numse.nagoya-u.ac.jp

教科書

60点以上で合格

♦教科書

はじめて学ぶ大学の無機化学



1. 原子の電子構造と周期性
2. 元素の性質と周期性

中間
40点

---

3. 原子価結合法と化合物の構造
4. 分子軌道法による結合と構造の解釈
   4.1-4.3 のみ
5. 無機固体とその結合
6. 平衡と反応
   6.3のみ

期末
60点

＋α（Kahoot 対面講義）

この映像講義の進め方

約60分、講義を行います

その後、確認テストをしていただきます

この確認テストは、講義の合否には関係ありません

皆さんが理解の定着度を確認するために活用ください

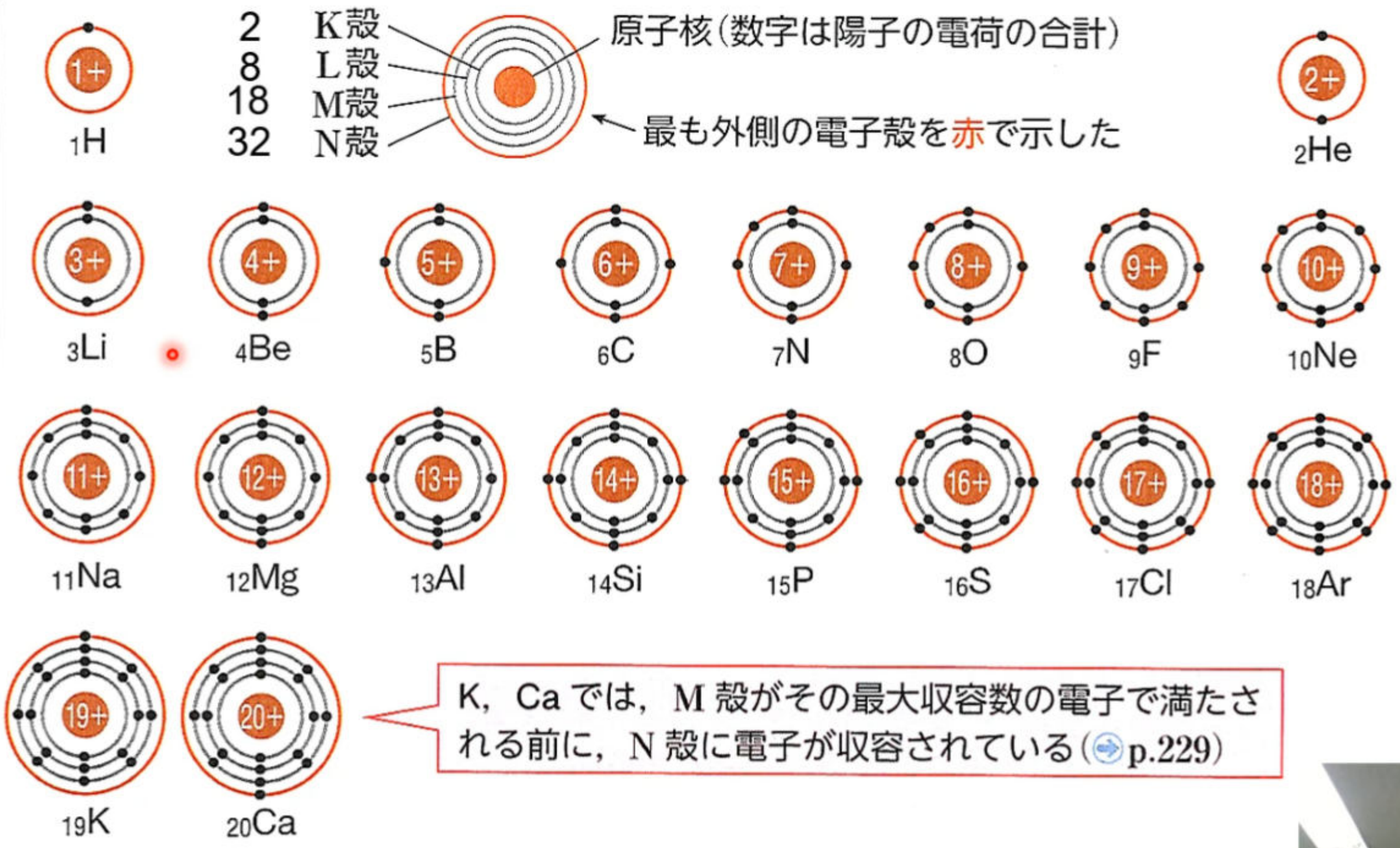
1章　原子核の中の電子の振舞い

1.1　原子模型
1.2　量子数と軌道

第一学習社　化学基礎

電子の
最大収容数

電子配置



Johannes Rydberg
Swedish
1854-1919

実験的に観測される光の波長は
どのように数式であらわされる？

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_2^{\,2}}\right)$$

観測される光の波長

定数 （リュードベリ定数）

整数

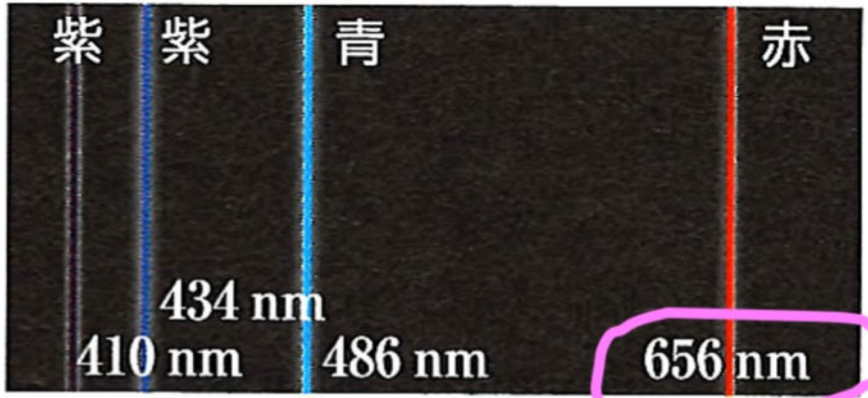
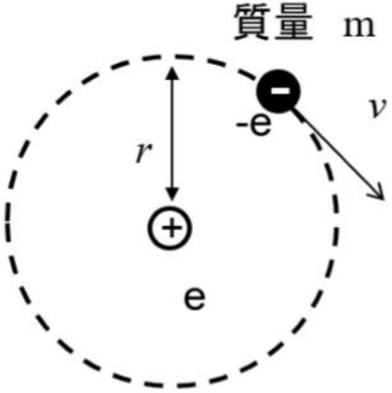


図 a　水素放電管の発光のようすと
水素原子の発光スペクトル
数字は観測された光の波長〔nm〕である。
可視光線（色が見える光）以外に紫外線，
赤外線のスペクトルも観測される。

Bohr（ボーア）の仮説

Bohrモデル



遠心力　　　　静電気力（引きあう力）

$$m\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}$$

真空の誘電率
:8.85 x 10^{-5} F/m

角運動量（mvr）がh/2πに対して
“とびとびの状態だけがゆるされる　値（量子化）”
を持つと仮定する　（**第一の仮定**）

$$mrv = \frac{h}{2\pi} \times n$$

プランク定数

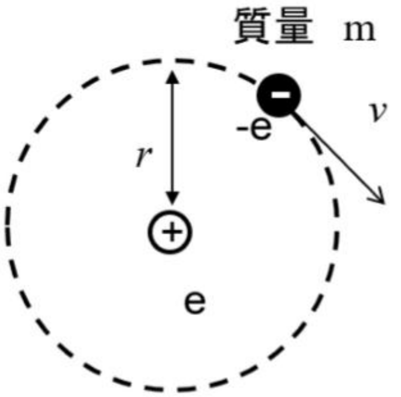
整数（例えば1　と　2の間は数値が許容されないので、整数となるということは、“とびとび”の状態が許容されるということを表す

以上から　r　=　$\dfrac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}$

電子の持つエネルギー（E_n）　=　運動エネルギー　+　ポテンシャルエネルギー

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)$$

Bohrモデル



電子の持つエネルギー(E_n) = 運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)$$

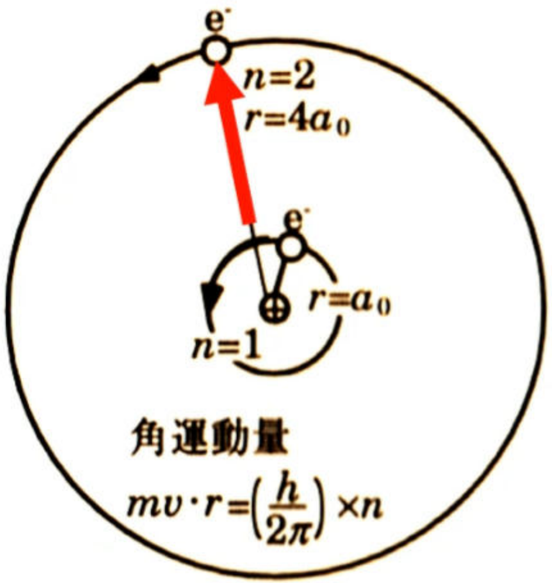
$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}$$

光の放出は、一つの軌道(n_2)から他の軌道(n_1)に移るときに起こる(**第二の仮定**) n2>n1

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{me^4}{8\epsilon_0{}^2h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

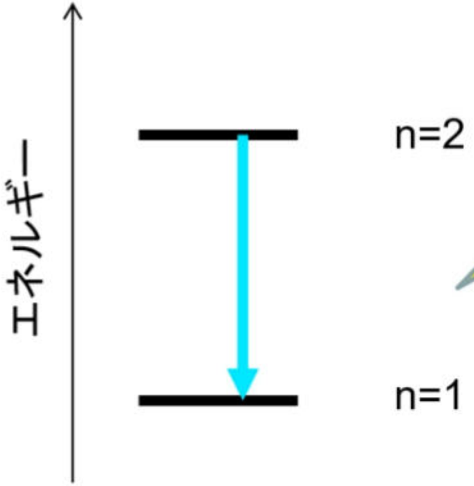
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0{}^2ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

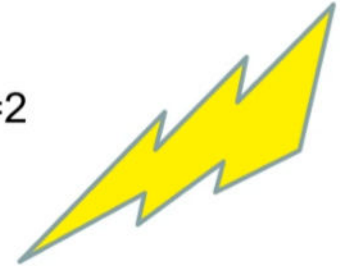
$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1{}^2} - \frac{1}{n_2{}^2}\right)}$$



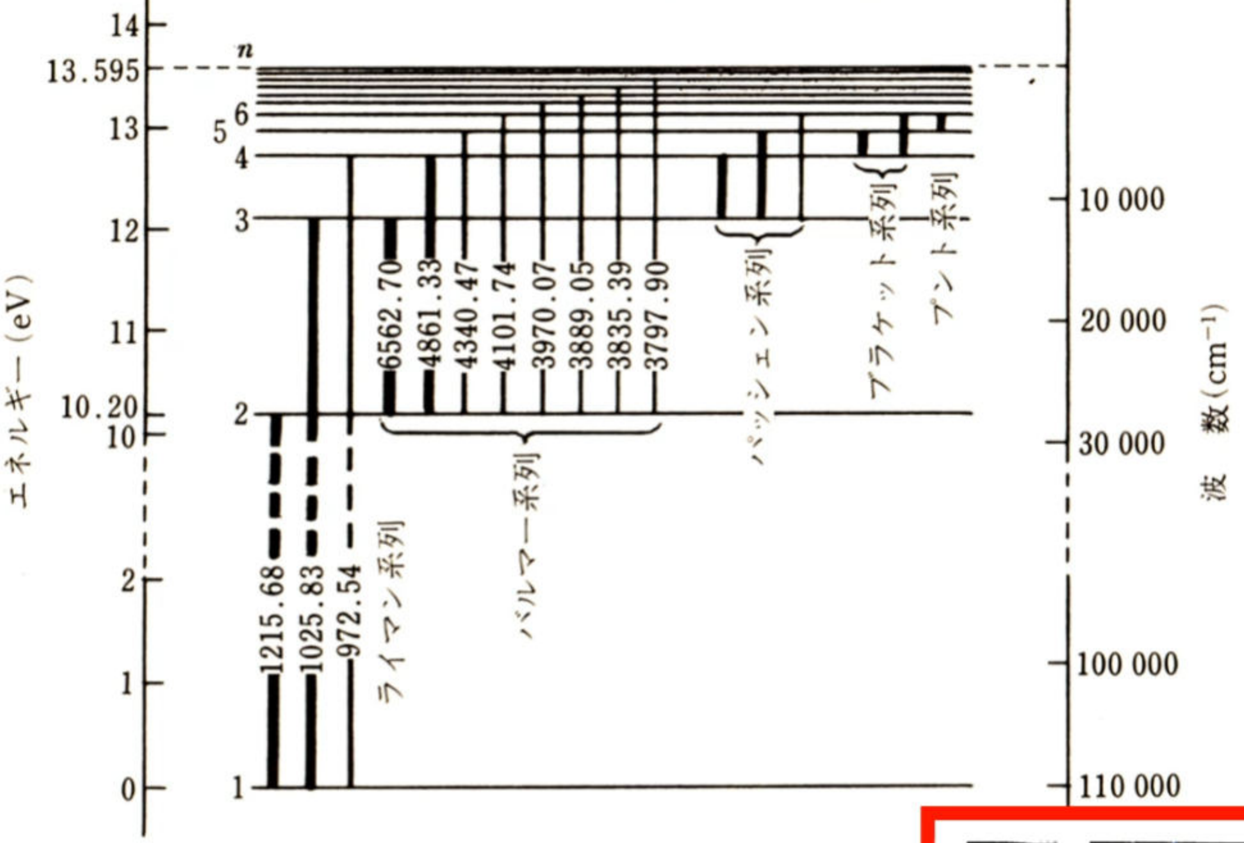
発光！
（＝エネルギーが光として放出）

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$





$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$



R : リュードベリ定数 (1.097×10^7 m^{-1})

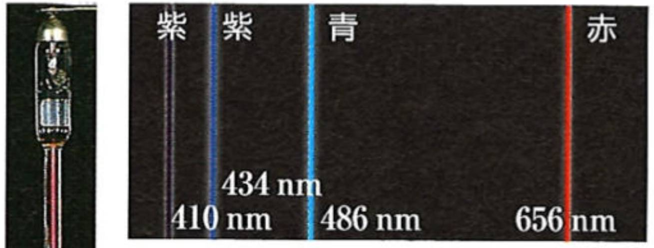
$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_2^{\,2}}\right)}$$

n_1は1　だけでなく、2,3,・・・・も可

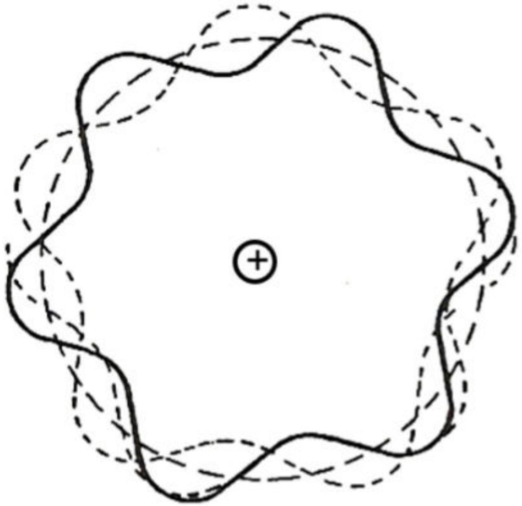
n_2は　n_1+1、n_1+2、・・・・も可

例

$n_1=1$　$n_2=2$
$n_1=1$　$n_2=3$
$n_1=2$　$n_2=3$
$n_1=2$　$n_2=4$
etc



電子が　回折・干渉　するような “波” の性質をどのように考えるか？



質量mをもつ物質が、速さvで運動するとき、その粒子は以下の式で示される波長λ　の波　と見なせる　(ドブロイ波)

$$\lambda = h/mv$$

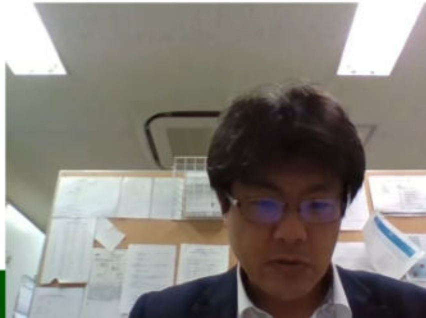
電子が原子核の周りを定常的に運動するためには、運動する円周は波長λの整数倍でなければならない(もし整数倍でないと、波が干渉しやがて消滅するため)

$$2\pi r = n\lambda$$

n：整数

$$mrv = \frac{h}{2\pi} \times n$$

角運動量が$h／2\pi$　の整数(n)倍
→　Bohrの第一の仮説　が説明



電子の粒子性と波動性を考慮

シュレーディンガーの波動方程式

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

ϕ ： 波動関数

E ： 全エネルギー

V ： ポテンシャルエネルギー

$$\phi = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径関数}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}_{\text{角関数}}$$

・原子核からの距離 r の関数

・後述する量子数の n と l によってきまる

・波動関数の空間的な広がりを決める

・原子核からの距離 r に依存せず、極座標（次頁で説明）における θ と φ の関数

・後述する量子数の l と m_l によってきまる

・波動関数の形と方向を規定する

極座標　とは？

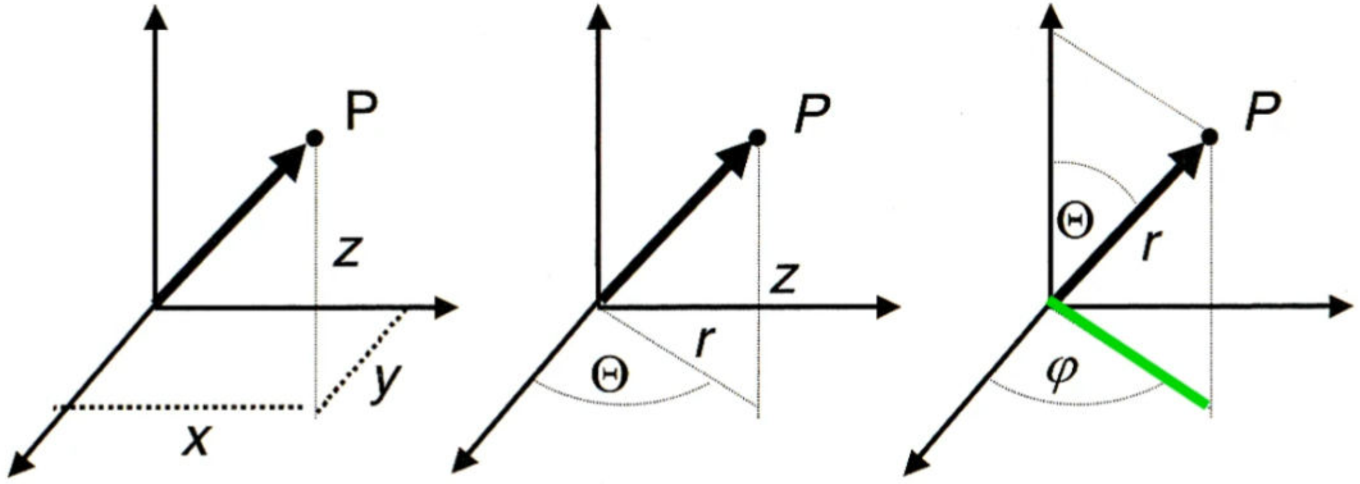


図 2.3　デカルト座標（左），円柱座標（中央）および 極座標(右)

$$x = r\cos\theta,$$

$$y = r\sin\theta,$$

$$x = r\sin\theta\cos\phi,$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi,$$

$$z = r\cos\theta,$$

量子数の概要　4種

n:　主量子数

n = 1, 2, 3, ・・・（整数値だけをとる）

殻の表現　K, L, M, ・・・

l:　方位量子数

電子殻がnの副殻(l)　は　$l=0, 1, 2, 3,$ ・・・$n-1$

lの値	0	1	2	3
軌道の表現	s	p	d	f

l:　副殻

m_l:　磁気量子数

副殻(l)は、m_l(＝$2l+1$)個の軌道で構成

m_l:　$-l$　$-l+1$　・・・・・$l-1$、l

m_l:　軌道の種類

m_s:　スピン磁気量子数

各軌道に入れる電子は二つまで。

電子のスピンが異なる　m_s　$+\frac{1}{2}$　$-\frac{1}{2}$

主量子数

n = 1, 2, 3, ･･･（整数値だけをとる）

殻の表現　K, L, M, ･･･

方位量子数

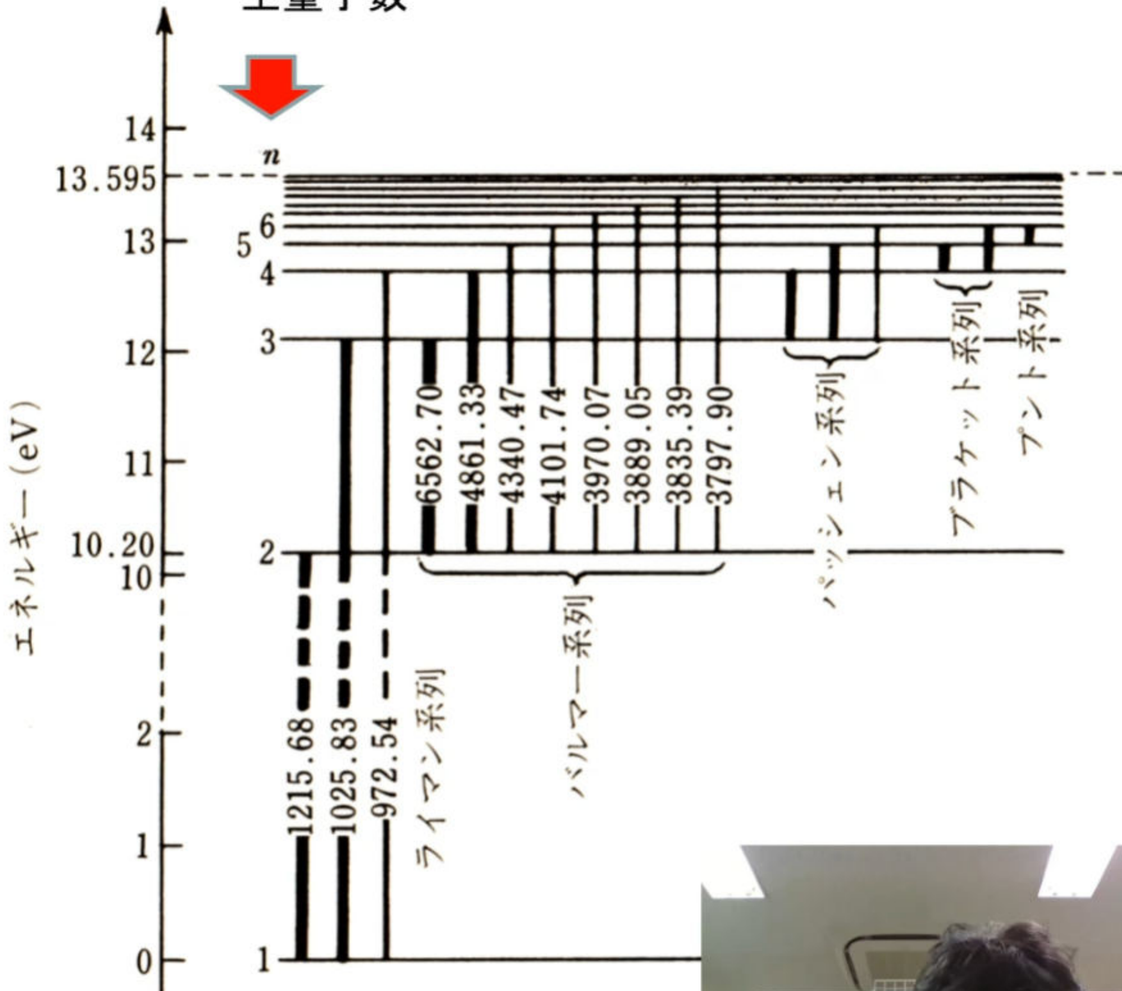
電子殻がnの副殻(l)　は　l=0, 1, 2, 3, ･･･n-1

l の値	0	1	2	3
軌道の表現	s	p	d	f

取り得る状態の例

n = 1	l = 0	K殻はs軌道
n = 2	l = 0、l = 1	L殻はs軌道とp軌道
n = 3	l = 0、l = 1、l = 2	M殻はs軌道とp軌道とd軌道

主量子数



方位量子数

電子殻がnの副殻(l) は $l=0, 1, 2, 3, \cdots n-1$

lの値	0	1	2	3
軌道の表現	s	p	d	f

磁気量子数

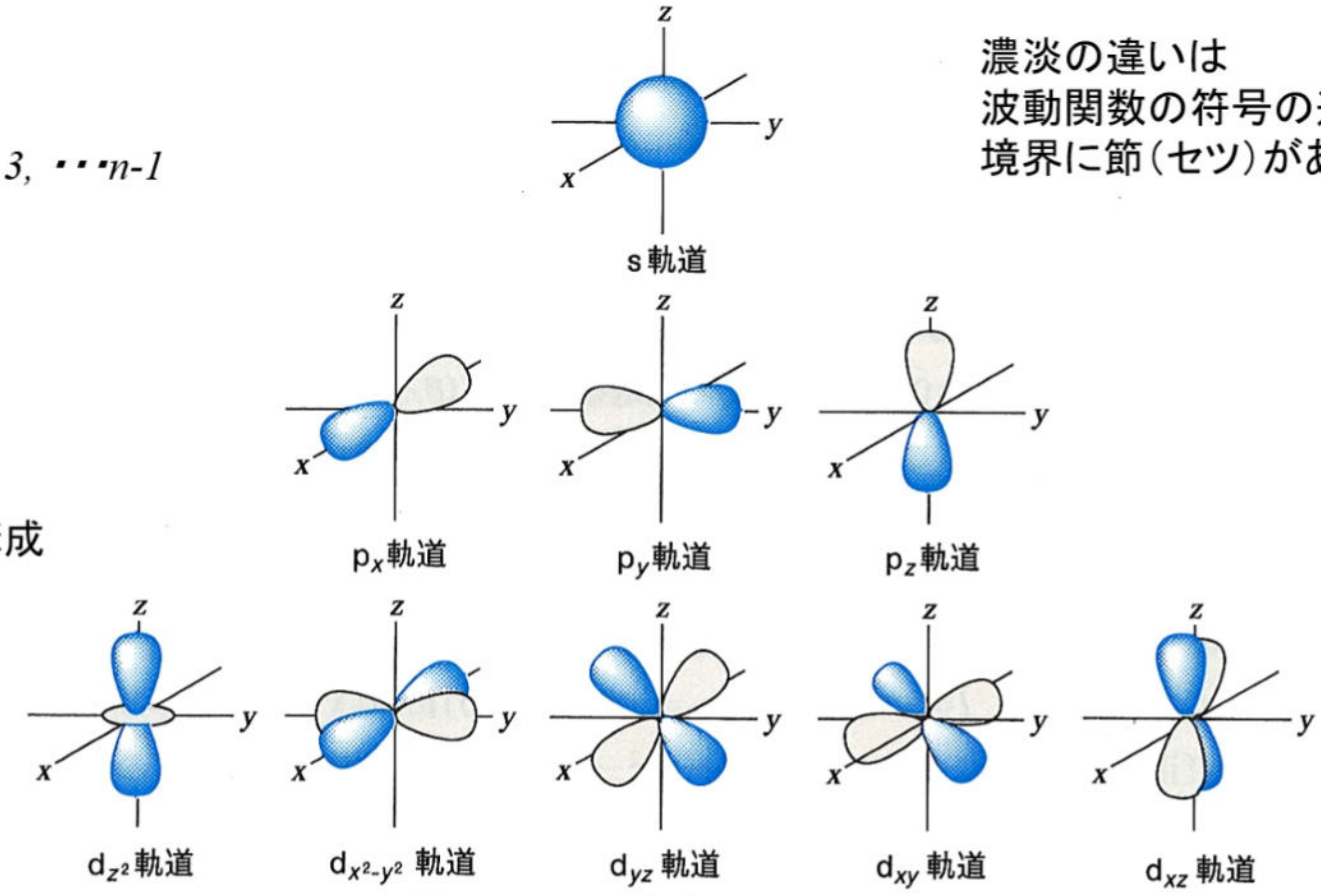
副殻(l)は、m_l($=2l+1$)個の軌道で構成

m_l: $-l$ $-l+1$ $\cdots\cdots l-1$、l

$l=0$ $m_l=1$ (0)
$l=1$ $m_l=3$ (-1, 0, 1)
$l=2$ $m_l=5$ (-2, -1, 0, 1, 2)

教科書の p7 表1．1
をご覧ください

濃淡の違いは
波動関数の符号の違い
境界に節(セツ)がある



(a)

教科書　p7

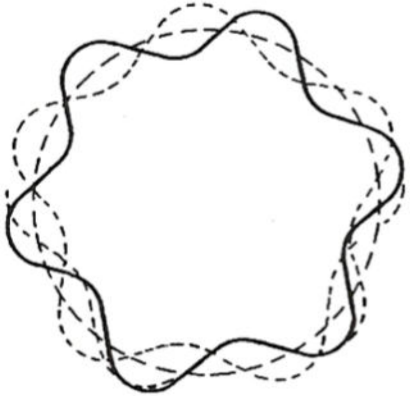
表1.1　量子数と軌道の関係

n	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
l	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2
m_l	0	0	0	(1	−1)	0	0	(1	−1)	0	(1	−1)	(2	−2)
軌道	1s	2s	$2p_z$	($2p_x$,	$2p_y$)	3s	$3p_z$	($3p_x$,	$3p_y$)	$3d_{z^2}$	($3d_{xz}$,	$3d_{yz}$)	($3d_{xy}$,	$3d_{x^2-y^2}$)
	K	L				M								

各軌道には、スピン磁気量子数が異なる
二つの電子が占有できる

不確定性原理　とは？

粒子の位置と運動量の両方を同時に正確に決定することはできない



$$\Delta q \times \Delta p \geqq \mathrm{h}/4\pi$$

位置の不確かさ　　運動量の不確かさ

電子の位置は正確には求まらない
従って“確率的に”考える

電子の存在確率

$$\varphi^2$$

$$\phi = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径関数}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}_{\text{角関数}}$$

$$\phi = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径関数}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta,\phi)}_{\text{角関数}}$$

Table 1.2 Solutions of the Schrödinger equation for the hydrogen atom which define the 1*s*, 2*s* and 2*p* atomic orbitals. For these forms of the solutions, the distance *r* from the nucleus is measured in atomic units.

Atomic orbital	n	l	m_l	Radial part of the wavefunction, $R(r)$[†]	Angular part of wavefunction, $A(\theta, \phi)$
1*s*	1	0	0	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2*s*	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)\,e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_x$	2	1	+1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}r\,e^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\cos\phi)}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_z$	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}r\,e^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\cos\theta)}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_y$	2	1	−1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}r\,e^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\sin\phi)}{2\sqrt{\pi}}$

定数： 球状に広がる軌道であるため、角度依存がない

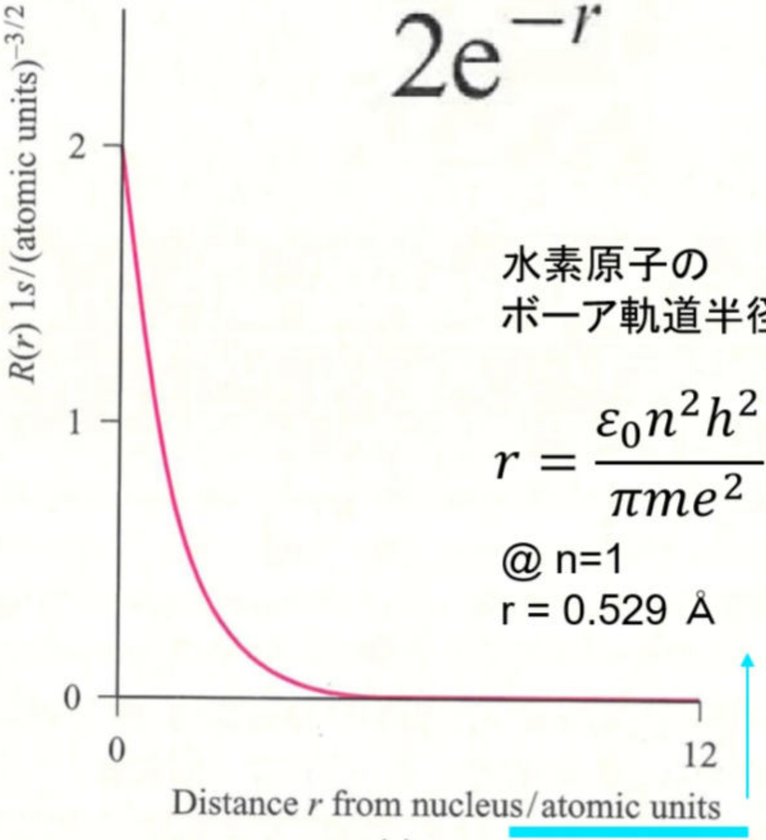
[†] For the 1*s* atomic orbital, the formula for $R(r)$ is actually $2(\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$ but for the hydrogen atom, $Z = 1$ and $a_0 = 1$ atomic
similarly simplified.

1s軌道 及び 2s 軌道の 動径関数の形状

$$\phi = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径関数}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta,\phi)}_{\text{角関数}}$$

1s

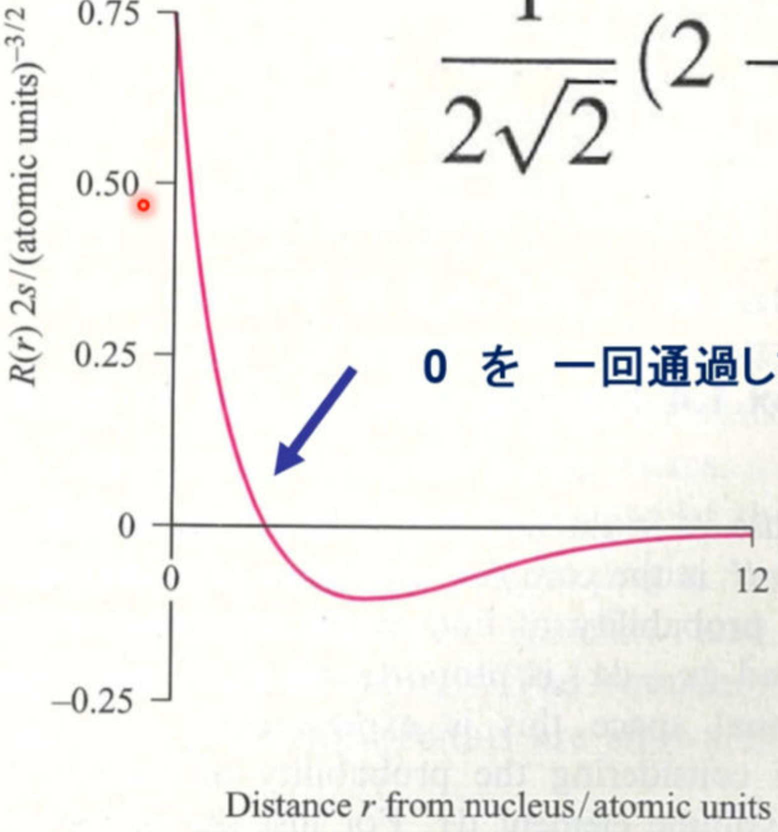
$$2e^{-r}$$



(a)

2s

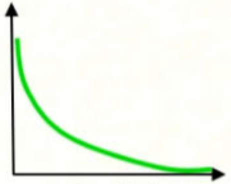
$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$$



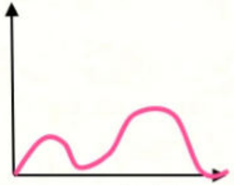
(b)

1s軌道　及び　2s　軌道の
動径分布関数　($4\pi r^2 R(r)^2$)　:　核を中心とする電子分布

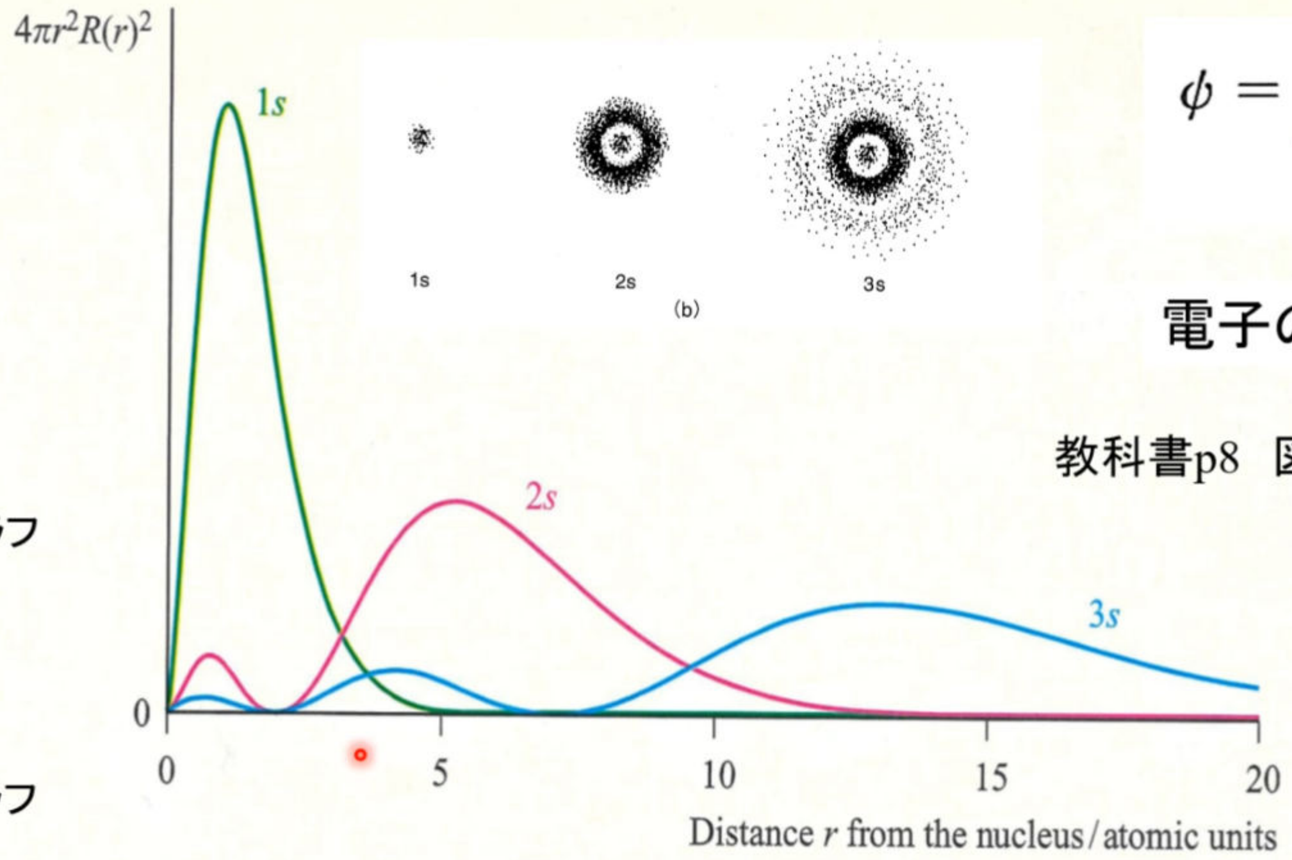
$4\pi r^2$のグラフ



$1s$の$R(r)^2$のグラフ



$2s$の$R(r)^2$のグラフ

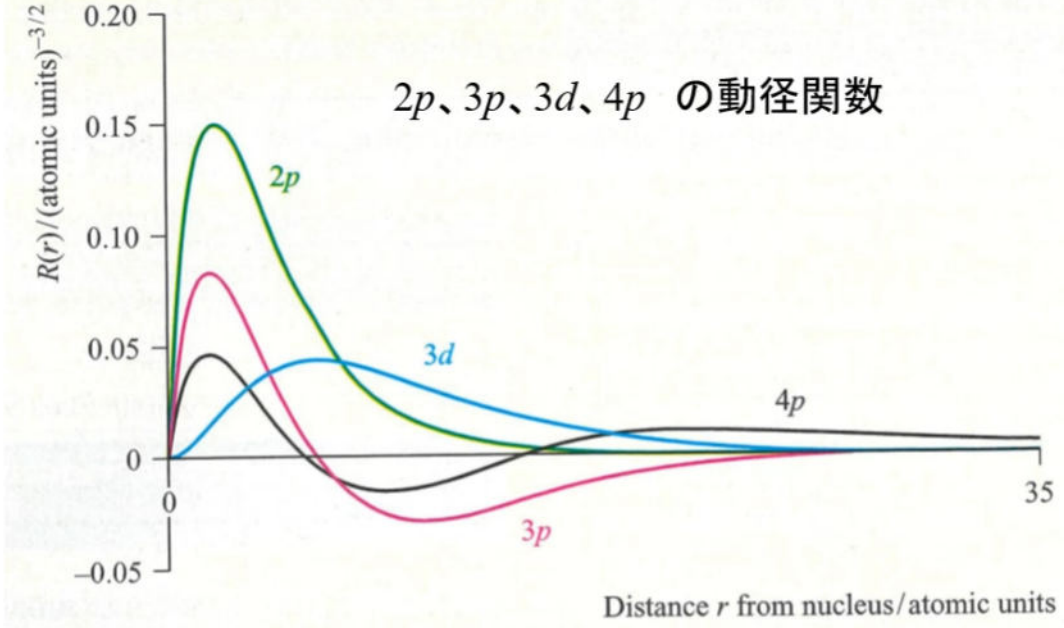


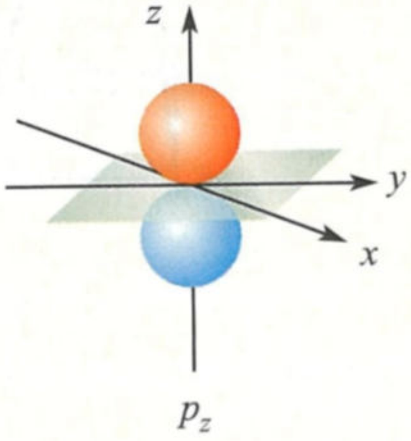
$$\phi = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径関数}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}_{\text{角関数}}$$

電子の存在確率　:　φ^2

教科書p8　図1.1　(b)　を参照ください

Radial distribution functions, $4\pi r^2 R(r)^2$, for the 1s, 2s and 3s atomic orbitals of the hydrogen atom.





$$\psi = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径関数}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta,\phi)}_{\text{角関数}}$$

電子の存在確率 ： φ^2

Atomic orbital	n	l	m_l	Radial part of the wavefunction, $R(r)$†	Angular part of wavefunction, $A(\theta,\phi)$
$2p_z$	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} r\,\mathrm{e}^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\cos\theta)}{2\sqrt{\pi}}$

電子の存在確率がゼロ となる節面の数
主量子数がnの軌道は
動径関数の部分で （n-l-1） 個 :例 $2p_z$は 0
角関数の部分で l 個 :例 $2p_z$は 1

合計 n-1個 :例 $2p_z$は 1

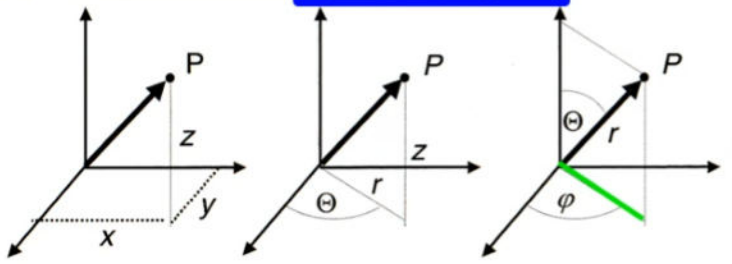


図 2.3 デカルト座標（左），円柱座標（中央）および 極座標（右）

第一回講義についての確認テスト

1．水素放電管から 400-700 nm の波長の光が発光するn_1とn_2の組み合わせをすべて求めよ。

2．$3p_z$軌道、$3d_{z^2}$軌道の節面の数と、動径関数、角関数のどのような寄与で形成されるかについて、簡単に説明せよ。