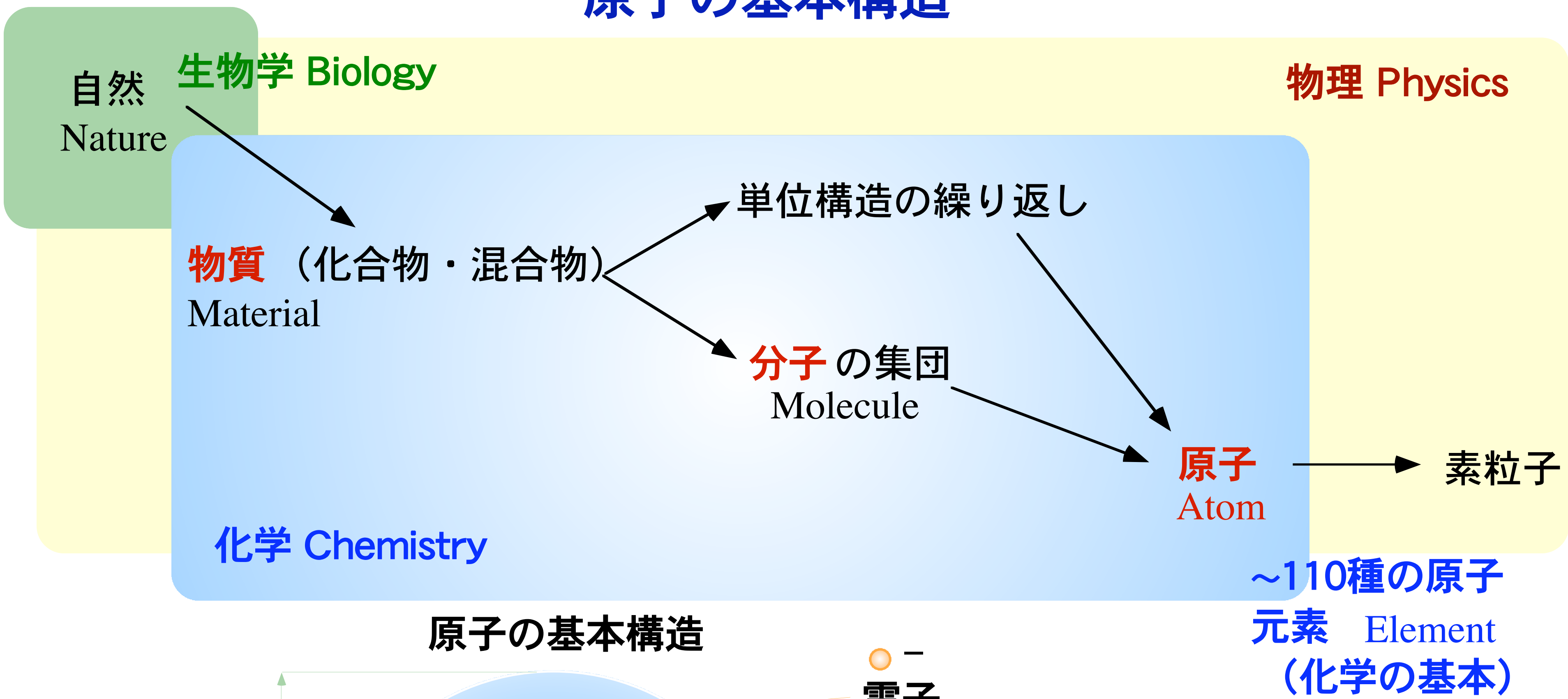
基礎化学II

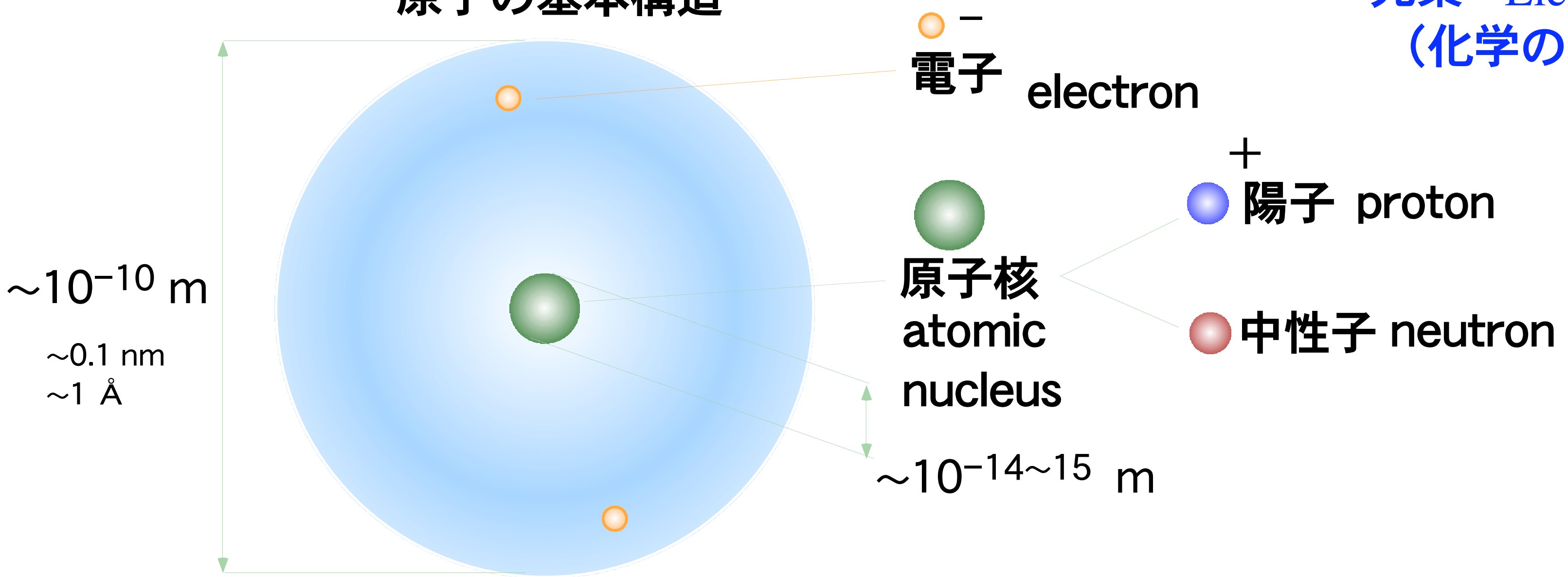
第1章原子の構造

原子の中の電子のふるまい理解する
（電子の状態を表す軌道の概念を理解する）

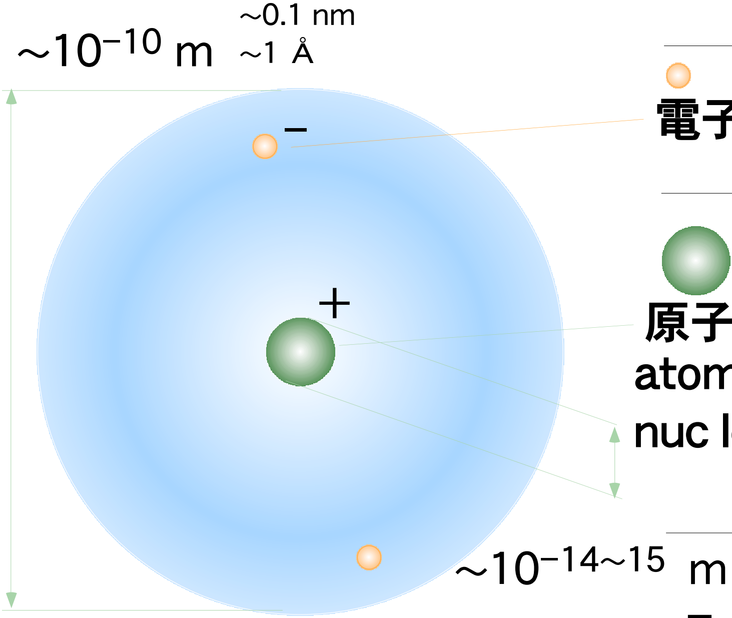
原子の基本構造



原子の基本構造



原子の基本構造（詳細）

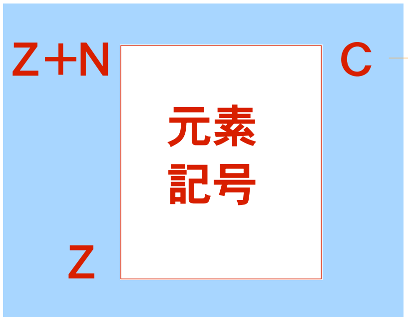


		記号	数	質量	電荷
電子 electron		e^-	Z	9.1096×10^{-31} kg	-1.60218×10^{-19} C
原子核 atomic nuc leus	陽子 proton	p	Z	1.6726×10^{-27} kg	$+1.60218 \times 10^{-19}$ C
	中性子 neutron	n	N	1.6749×10^{-27} kg	

Z ：原子番号(atomic number)

Z+N： 質量数(mass number)

e (1.60218×10^{-19} C)：電気素量(elementary charge)

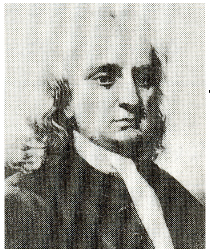


電荷/e（イオンの場合）

$^{12}_{6}\mathrm{C}$

【復習】同位体（天然同位体存在比），原子量，アボガドロ数

原子の基本構造までの歴史



Isaac Newton
(1642-1727)
ニュートンの古典力学
クーロンの法則
ファラデーの法則
（古典電磁気学）

原子

John Dalton
(1766-1844)
ドルトンの原子論1802
倍数比例の法則

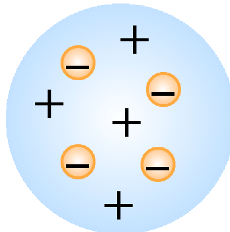
分子

Amedeo Avogadro
(1776-1856)
アボガドロの分子論1811
倍数比例の法則

電子

1874電子説 G. J. Stoney
1876陰極線
1897トムソンの実験　e/m
1897油滴実験 R. A. Milikan　e

J.J.Thomson
(1856-1940)



トムソンの原子模型

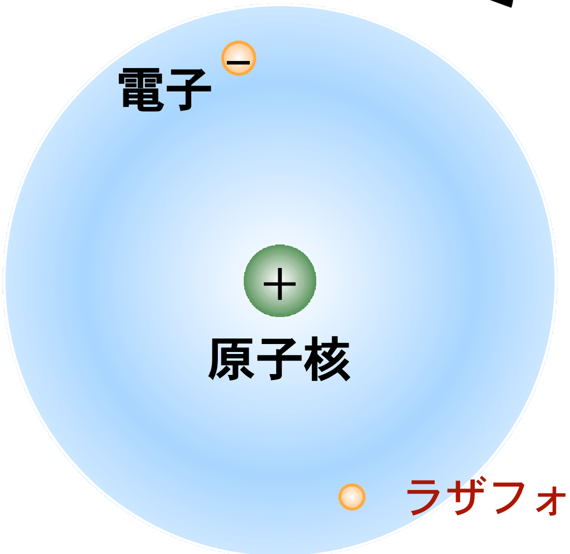
原子核

1911散乱実験

Ernest Rutherford
(1871-1937)

原子核の存在
原子番号の決定
原子核の大きさ

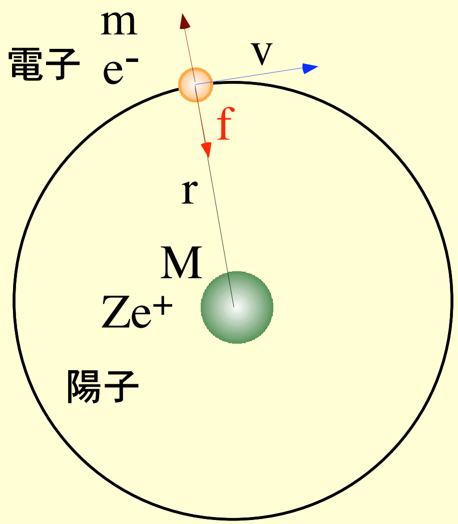
原子の基本構造



ラザフォードの原子模型

ラザフォードの原子模型の矛盾

ラザフォード型水素原子模型

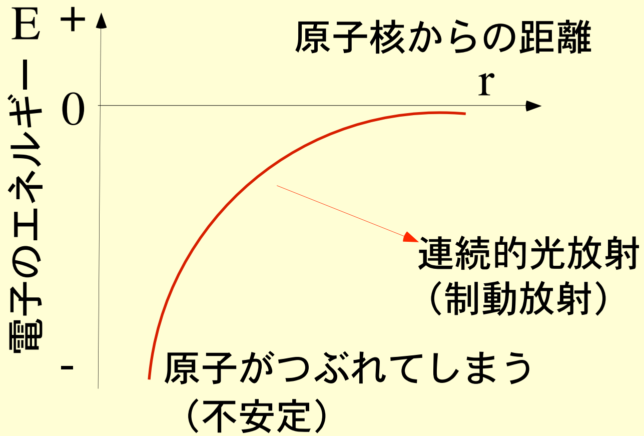


$$f = k_0 Ze^2/r^2 = mv^2/r$$

$$v = (k_0 Ze^2/mr)^{1/2}$$

$$E_{total} = E_k + E_p$$
$$= k_0 Ze^2/2r - kZe^2/r$$
$$= -k_0 Ze^2/2r$$

$$k_0 = 1/4\pi\varepsilon_0$$



【復習】クーロンの法則（静電気力）

【復習】等速円運動

【復習】力学的エネルギー保存則

量子論の夜明け

１９世紀末，古典力学，古典電磁気学では説明できない現象が観測され，このような現象を説明するために２０世紀初頭量子論的考え方が生み出された。

黒体輻射

1900 プランクの量子仮説

黒体の振動エネルギーは量子化されている

$E = \mathrm{n}h\nu$　　h プランク定数

光電効果

1905 アインシュタインの光量子説

光は粒子でもありそのエネルギーは振動数にのみ比例する

$E = h\nu$

光の波動と粒子の二重性

電子の波動と粒子の二重性

1924 ド・ブローイの物質波

量子力学の扉を開く

水素原子スペクトル

1911　ボーアの原子模型

水素原子の電子の角運動量は量子化されている

$m\mathrm{v}r = \mathrm{n}(h/2\pi)$　　ボーアの量子条件

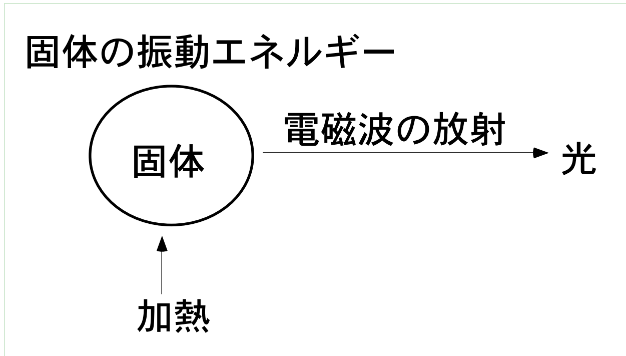
水素原子の電子の軌道半径は量子化されている

$r = a_{\mathrm{o}}\mathrm{n}^2$　　a_{o} ボーア半径

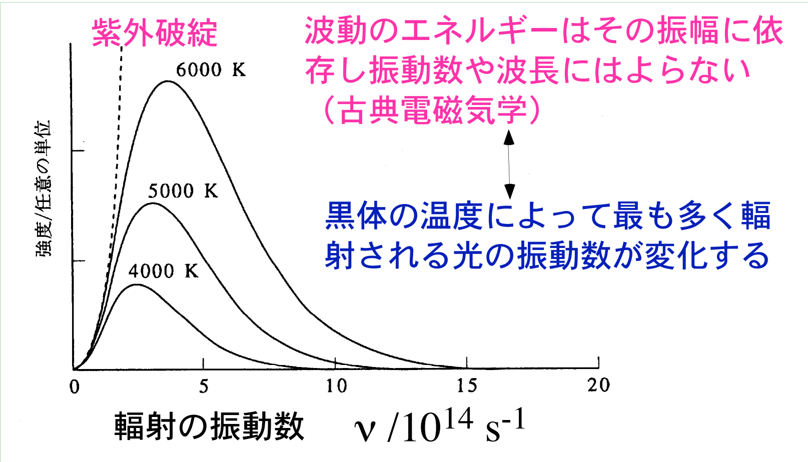
ボーアの原子模型は水素原子スペクトルの解釈では画期的なものであったが，これ以降の量子力学の発展には全く貢献できなかった。

プランクの量子仮説

黒体輻射　black body radiation



黒体輻射（すべての振動数の光を吸収・放射する理想物体を黒体という）



$$I_\nu(T) = \frac{8\pi k_B T}{c^3}\ \nu^2$$

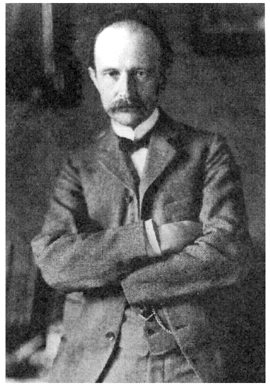
プランクの量子仮説

黒体の振動エネルギーは量子化されている

$E = nh\nu$　　h プランク定数

$nh\nu$のエネルギーをもつ振動子は以下の確率でボルツマン分布している

$$e^{-nh\nu/k_B T}$$



Max Planck
(1858-1947)

$e = 2.71828$

$$I_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3}\ \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

k_B ボルツマン定数　$= R/N_A$

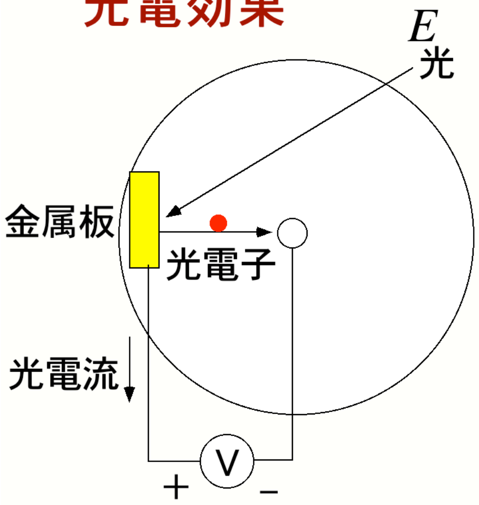
c 光速　　T 温度

h はエネルギーの最小単位

$h = 6.626076 \times 10^{-34}$ J s

アインシュタインの光量子説

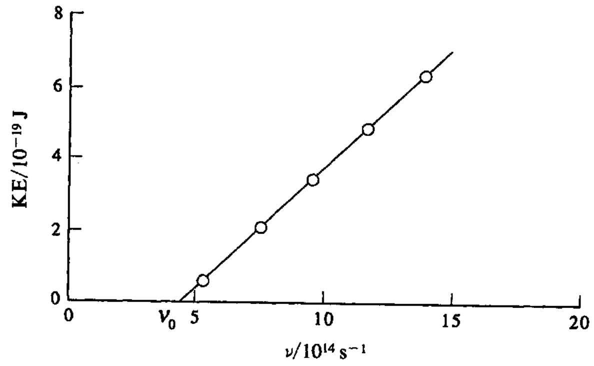
光電効果



$$(1/2)mv^2 - eV \geq 0$$

$$(1/2)mv^2 = eV_0$$

で光電子の運動エネルギーを求める



入射紫外線の振動数に対する金属ナトリウムの表面から放出される電子の運動エネルギー．ここでのしきい振動数は 4.40×10^{14} Hz である（$1\ Hz = 1\ s^{-1}$）．

波動のエネルギーはその振幅に依存し振動数や波長にはよらない（古典電磁気学）

光電子の運動エネルギーは光の振動数に比例し，その傾きは金属の種類によらない。
光電子が発生するためにのしきいエネルギー（振動数）を仕事関数といい，金属の種類によって変化する。

$$(1/2)mv^2 = E - W = a(\nu - \nu_0)$$

$$= h(\nu - \nu_0) = h\nu - h\nu_0$$

光のエネルギー　$E = h\nu$

仕事関数　$W = h\nu_0$

光はあたかも粒子のようにふるまい（光量子photon），
光量子１つが電子（粒子）１つにエネルギーを伝達する

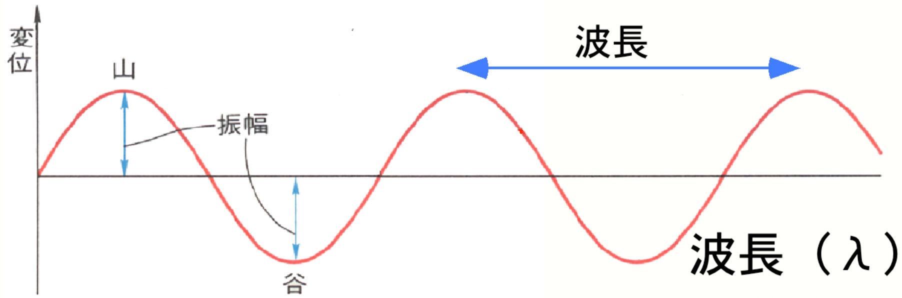
光は粒子でもありそのエネルギーは振動数にのみ比例する
$E = h\nu$

光（電磁波）の波動と粒子の二重性

光は光速で進む波である
（波動性）

干渉・回折
古典電磁気学

<and>



波長（λ）m
振動数（ν）s^{-1}

$c = \lambda\nu$

c（光速）
$= 3.00 \times 10^8$ m

光は光速で進む粒子である
（粒子性）

光子（photon）

光電効果
（アインシュタイン）

$E = h\nu$

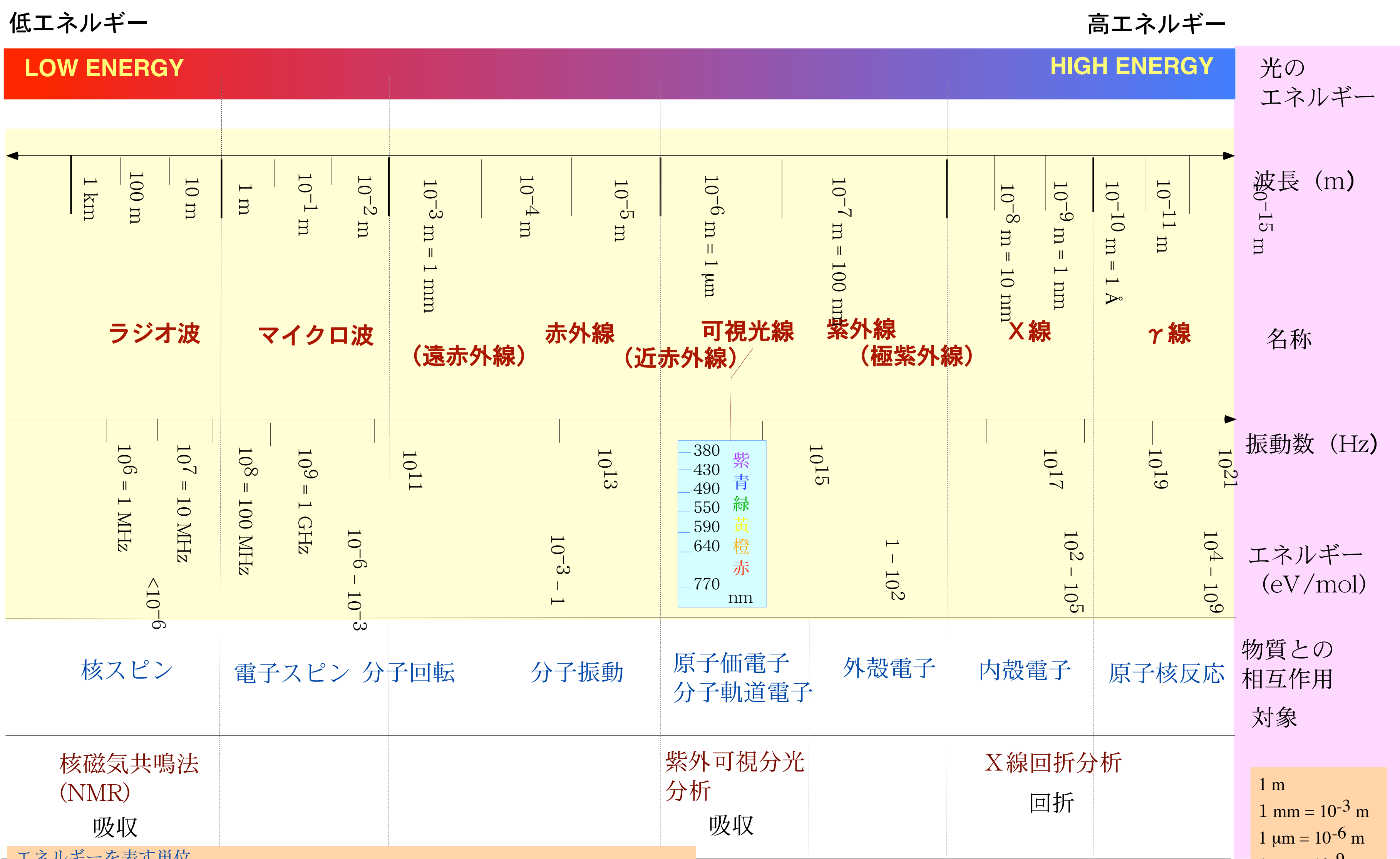
h（プランク定数）
$= 6.626076 \times 10^{-34}$ J s

注意）相対性理論　　$E = mc^2$
（アインシュタイン）　は光の性質ではない！

光のエネルギー　E＝hν＝hc/λ

エネルギーによって色々な性質（種類）の光（電磁波）がある

【参考】光（電磁波）の種類



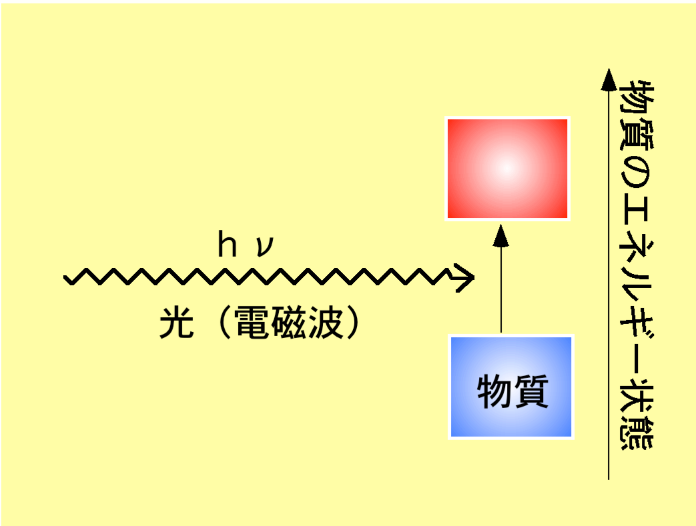
1 m
1 mm = 10^{-3} m
1 μm = 10^{-6} m
1 nm = 10^{-9} m
(1 Å = 10^{-10} m
= 10^{-1} nm)
1 pm = 10^{-12} m
(1 Å = 100 pm)

エネルギーを表す単位

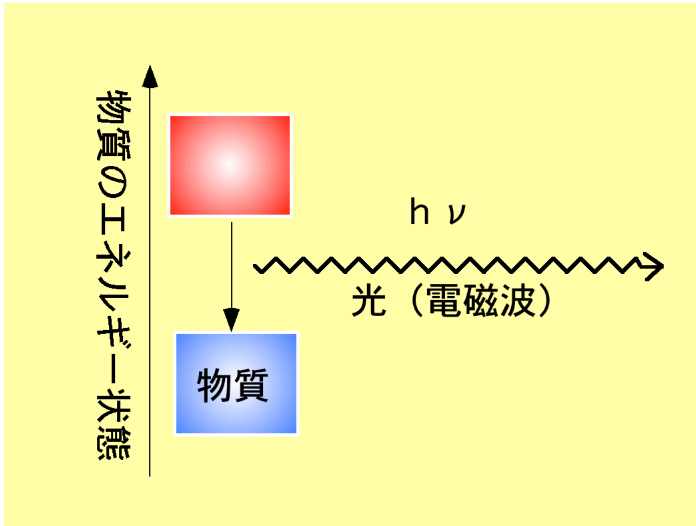
	cm^{-1}	eV/mol	kJ/mol	kcal/mol
1 cm^{-1} =	1	1.240×10^{-4}	1.196×10^{-2}	2.859×10^{-3}
1 eV/mol =	8.066×10^{3}	1	96.48	23.06
1 kJ/mol =	83.59	1.036×10^{-2}	1	0.2390
1 kcal/mol =	3.498×10^{2}	4.336×10^{-2}	4.184	1

【参考】電磁波と物質の相互作用

吸収



発光



回折・散乱

電子の波動と粒子の二重性（仮説）

1924 ド・ブロイの推論

光のエネルギー　$E = h\nu = hc/\lambda$

相対性理論　$E = mc^2 = cp$

より

$hc/\lambda = cp$

$$p = h/\lambda$$

粒子にも適用

波長（λ）m
振動数（ν）s^{-1}
c （光速） $= 3.00 \times 10^8$ m
h （プランク定数） $= 6.626076 \times 10^{-34}$ J s

ド・ブロイの物質波

de Broglie

$p = mv$　の運動量をもつどんな粒子も

$p = h/\lambda$　の波長をもつ波動性をもつ

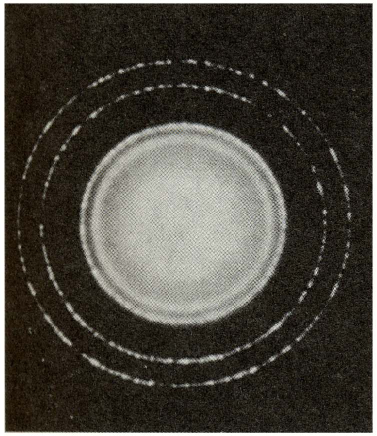
ド・ブロイ波長　$\lambda = h/p = h/mv$

いろいろな運動する物体のド・ブロイ波長

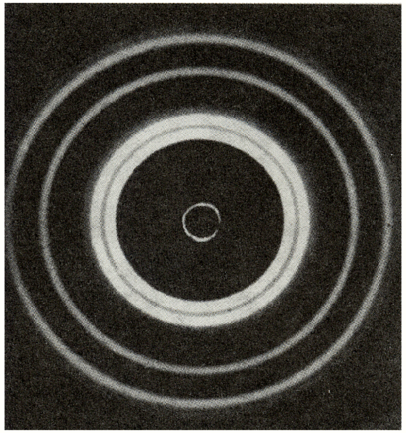
粒子	m/kg	v /ms−1	λ /pm
300Kの電子	9.1×10^{-31}	1.2×10^5	6.1×10^3
100Vで加速した電子	9.1×10^{-31}	5.9×10^6	120
300KのHe原子	6.6×10^{-27}	1.4×10^3	71
ライフルの弾丸	1.9×10^{-3}	3.2×10^2	1.1×10^{-21}
ゴルフボール	0.045	30	4.9×10^{-22}

電子の波動と粒子の二重性（実証）

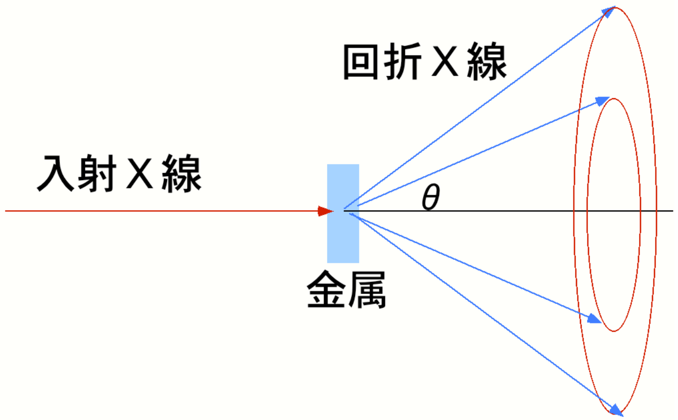
1926 電子線回折（G. P. Thomson）

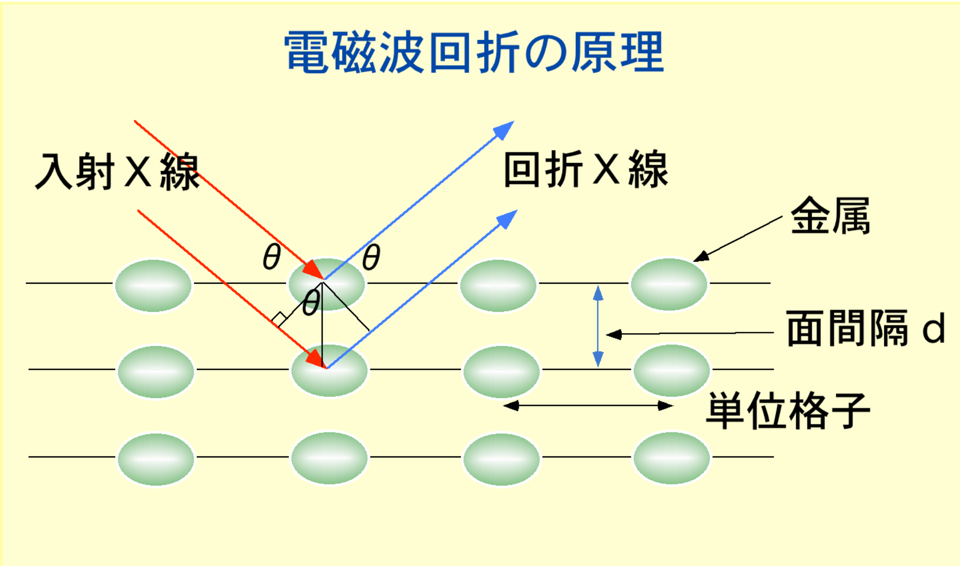


アルミニウム箔から
のＸ線回折像



アルミニウム箔から
の電子線回折像



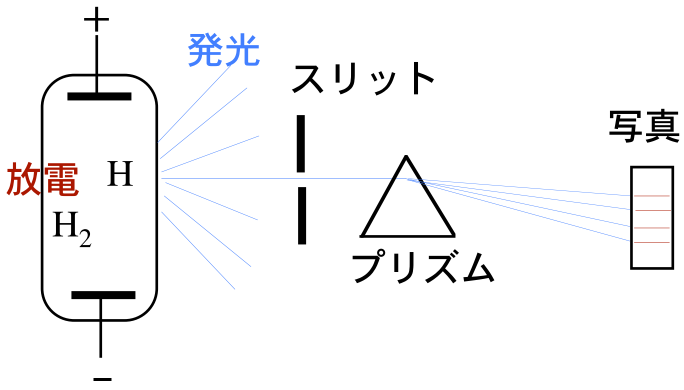


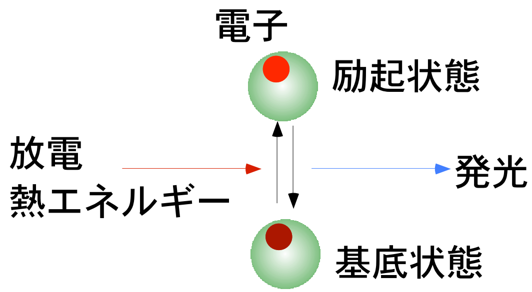
回折の条件
（ブラッグの式）

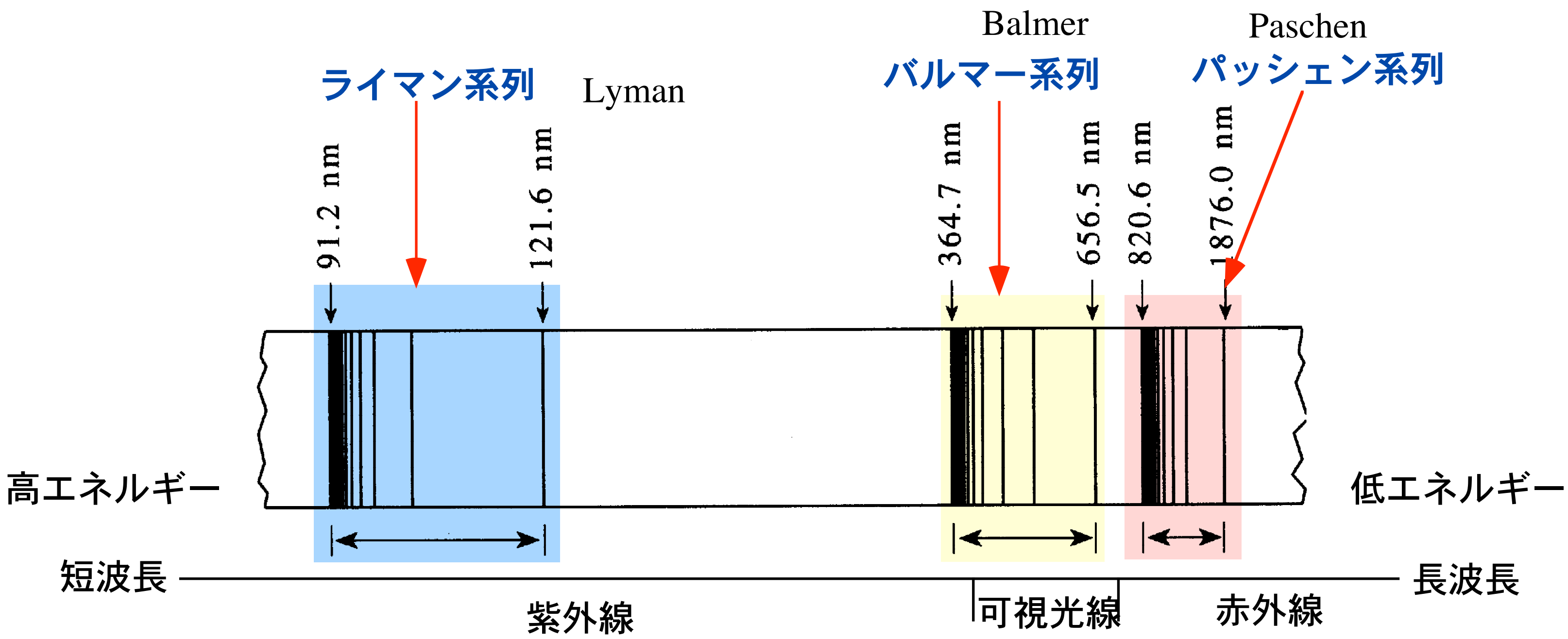
$$2d \sin\theta = n\lambda$$

水素原子のスペクトル

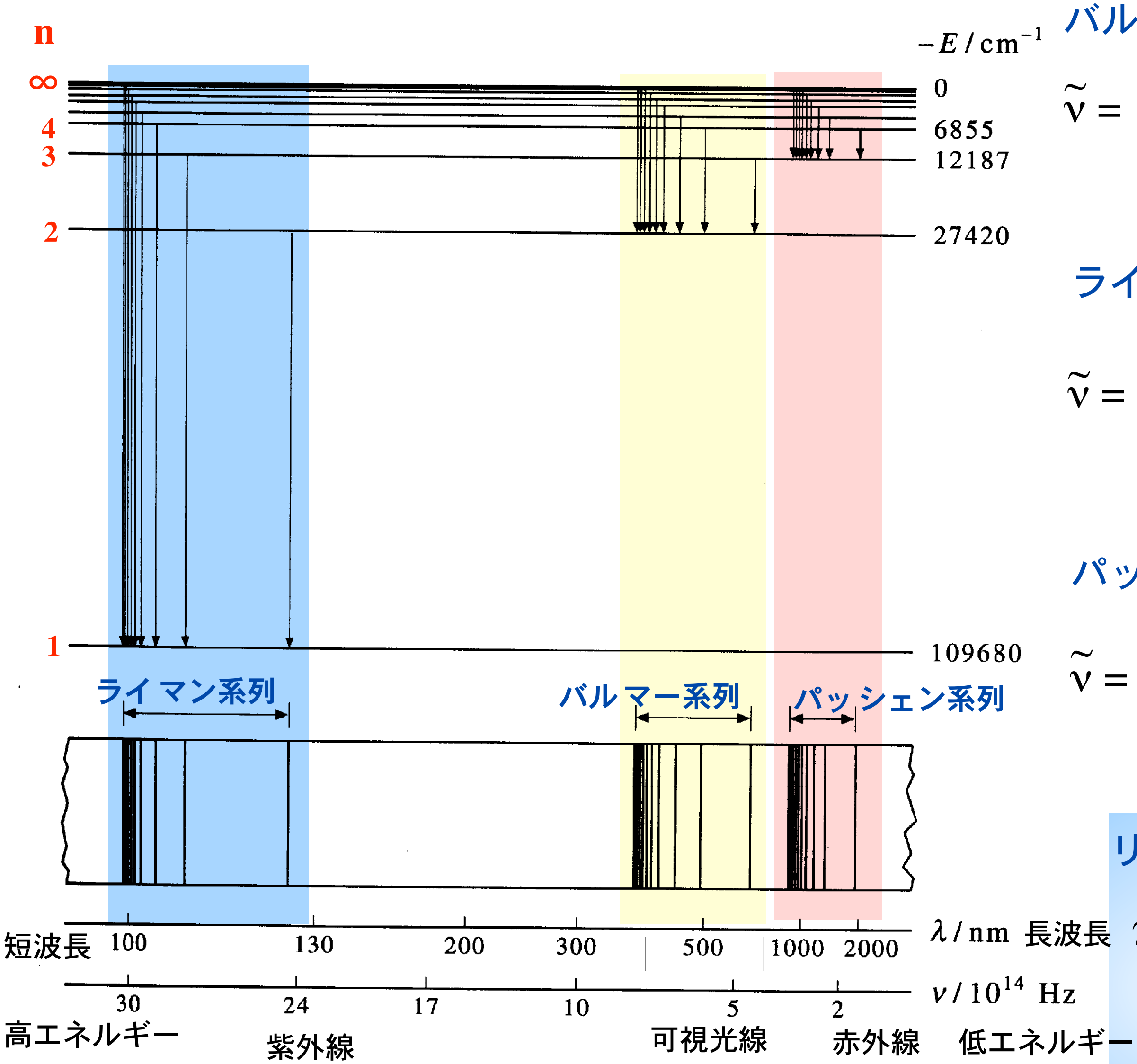
19世紀後半，水素原子のスペクトル（水素原子の発光スペクトル）は，離散的な（連続的でない）輝線スペクトルで構成されていることが観測された。







水素原子のスペクトル



バルマー(Balmer)の式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109680\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)\ [\mathrm{cm}^{-1}]$$

$$(n = 3,4,5,\cdots\cdots)$$

ライマン(Lyman)の式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109680\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)\ [\mathrm{cm}^{-1}]$$

$$(n = 2,3,4,\cdots\cdots)$$

パッシェン(Paschen)の式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109680\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)\ [\mathrm{cm}^{-1}]$$

$$(n = 4,5,6,\cdots\cdots)$$

リュードベリ(Rydberg)の式

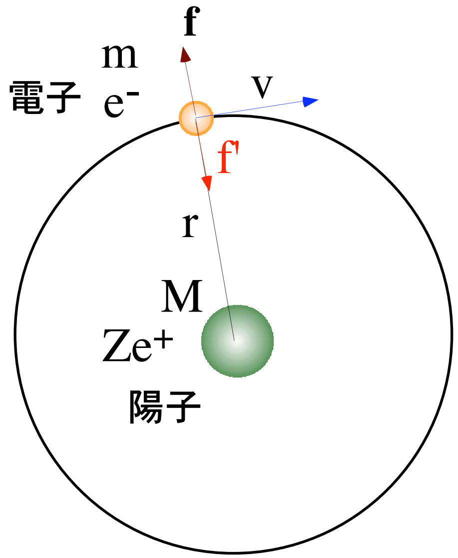
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{n_1{}^2} - \frac{1}{n_2{}^2}\right)\ [\mathrm{cm}^{-1}]$$

$$R_{\mathrm{H}} = 109680\ [\mathrm{cm}^{-1}]\quad (n_2 > n_1)$$

リュードベリ定数

水素原子中の電子のエネルギーはとびとびの値をとるらしいが，なぜそうなるのかわからない

ボーア(Bohr)の原子模型



遠心力（等速円運動） $f = \dfrac{mv^2}{r}$ (1)

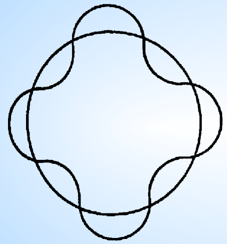
向心力（クーロン力） $f' = \dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ (2)

$f = f'$ より

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \quad (3)$$

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mv^2} \quad (3)'$$

ド・ブロイの定常波条件



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

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

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

より

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

ボーアの条件 (1913)

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

$(n = 1,2,3\cdots)$ (4)

角運動量が量子化されている

$$mv = \frac{nh}{2\pi r} \quad (4)'$$

(3), (4)' より

$$\frac{n^2h^2}{4\pi^2 r^2} = \frac{mZe^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

電子軌道の半径が量子化

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi Z e^2 m} \quad (5)$$

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

ボーア(Bohr)の原子模型

電子軌道の半径が量子化されている

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi Z e^2 m} \qquad (5)$$

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

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

$$r = \frac{a_0}{Z} n^2$$

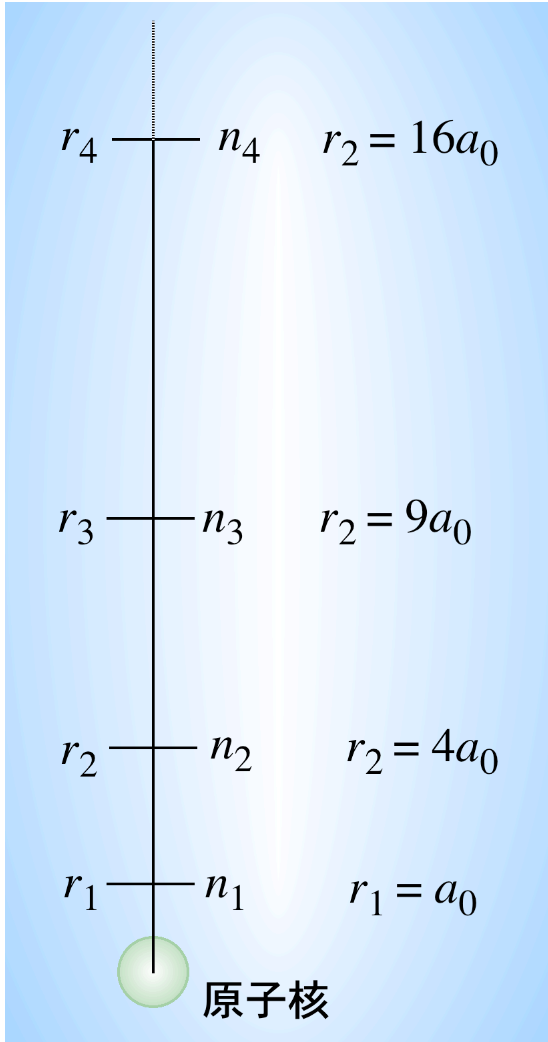
$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} \quad \text{ボーア半径}$$

$$= 5.292 \text{ x } 10^{-11} \text{ m} = 0.5292 \text{ Å}$$

水素原子の場合 $(Z = 1)$

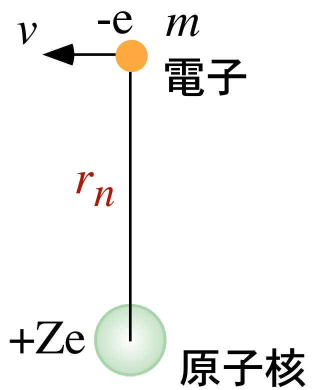
$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} n^2 \qquad (5)'$$

$$= a_0 n^2 \qquad (n = 1,2,3\cdots)$$



ボーア(Bohr)の原子模型

電子のエネルギーを考える



$$M >> m$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi Z e^2 m} \qquad (n = 1,2,3\cdots)$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi Z e^2 m} n^2 \qquad (5)$$

(3) より

$$(mv)^2 = \frac{mZe^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (6)$$

$$\boxed{E_e = K + U}$$

$$= \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

(6)を用いる

$$= \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

(5)を用いる

$$= -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

$$= -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0} \frac{\pi Z e^2 m}{\varepsilon_0 h^2 n^2}$$

$$\boxed{= -\left(\frac{m e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right)\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)} \qquad (7)$$

電子のエネルギーも量子化されている

ボーアの水素原子モデル

水素原子

Z = 1

電子軌道の半径が量子化

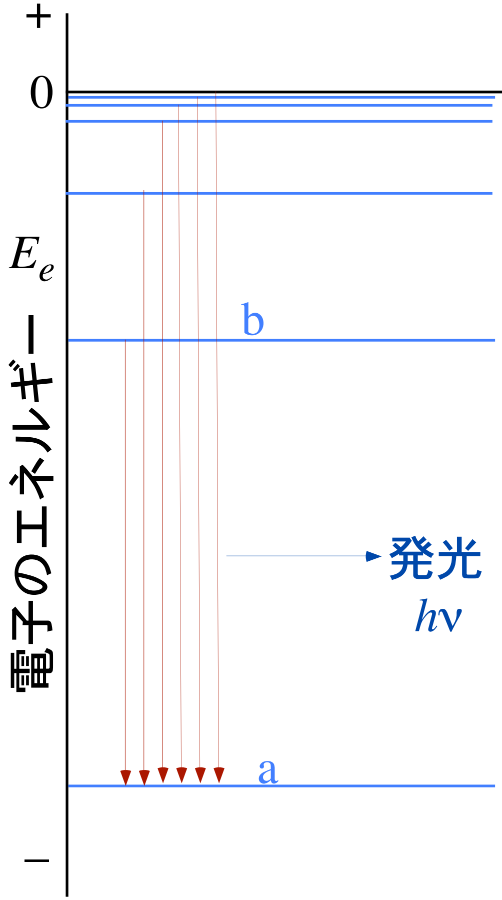
$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} n^2 \qquad (5)'$$

$$= a_0 n^2$$

電子のエネルギーが量子化

$$E_e = -\left(\frac{m\,e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad (7)'$$

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



$n = \infty$ $r_\infty = \infty$ $E_{e\infty} = 0$

$n = 4$ $r_4 = 16a_0$ $E_{e4} = -\left(\frac{m\,e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{16}\right)$

$n = 3$ $r_3 = 9a_0$

$E_{e3} = -\left(\frac{m\,e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{9}\right)$

$n = 2$ $r_2 = 4a_0$

$E_{e2} = -\left(\frac{m\,e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{4}\right)$

$n = 1$ $E_{e1} = -\left(\frac{m\,e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right)$

$r_1 = a_0$

ボーアの振動条件

$$\Delta E = E_b - E_a$$

$$= \left(\frac{m\,e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{n_a{}^2} - \frac{1}{n_b{}^2}\right)$$

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

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \boxed{\left(\frac{m\,e^4}{8c\varepsilon_0{}^2 h^3}\right)}\left(\frac{1}{n_a{}^2} - \frac{1}{n_b{}^2}\right)$$

R_∞（ボーアの式）

109737 cm^{-1}

ボーアの原子モデル（まとめ）

電子の粒子性を考えた古典力学の等速円運動モデルに，電子の波動性にもとづく量子条件をとりいれた！

電子の軌道半径とエネルギーは量子化された！

水素原子スペクトルの解釈はできた！

水素以外の原子ではもっと複雑なエネルギー準位があるらしい？
各殻に$2n^2$個の電子が収容されるのはなぜ？

電子軌道の半径が量子化

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi Z e^2 m} n^2 \qquad (5)'$$
$$= (a_0/Z)n^2$$

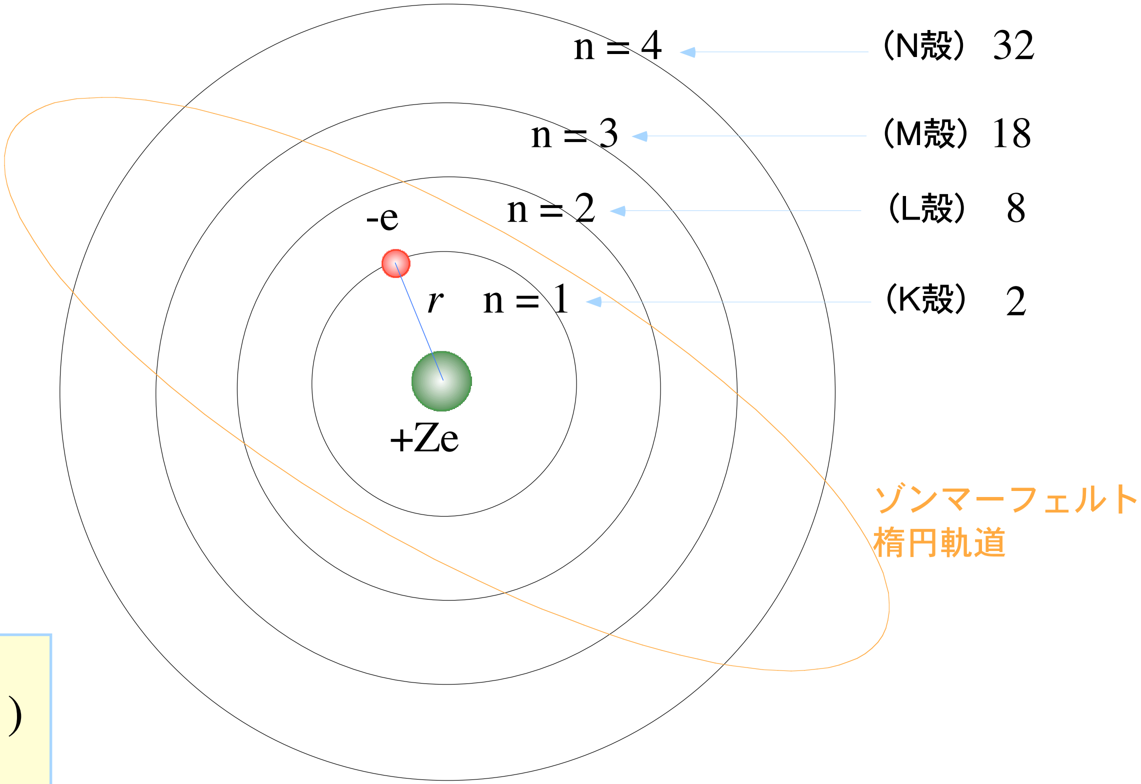
電子のエネルギーが量子化

$$E_e = -\left(\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad (7)'$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{mZ^2e^4}{8c\varepsilon_0^2h^3}\right)\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right)$$

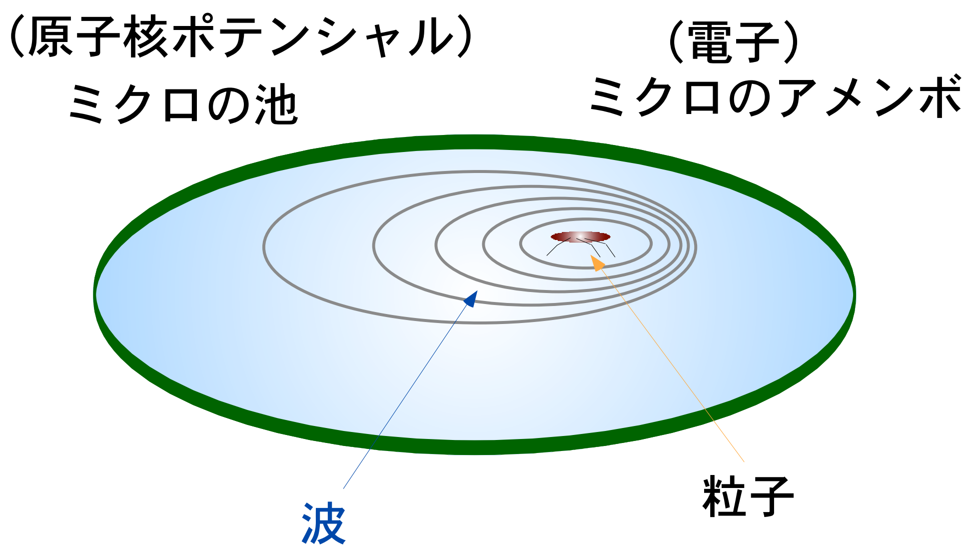
R_∞（ボーアの式）
109737 cm^{-1}

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



ボーアのモデルは量子力学の扉を開けなかった（残念！）

粒子性と波動性



粒子

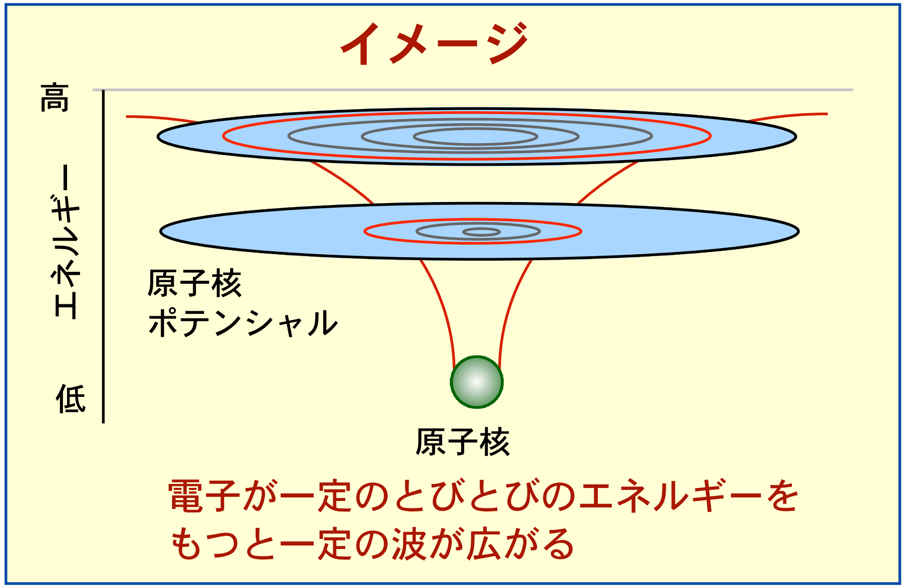
ミクロの池の中のアメンボの位置は確定できない！

ボーアモデルの破綻
ハイゼンベルグの不確定性原理

$$\Delta x \, \Delta p \geq h$$

波

ミクロの池の中のアメンボは見えないが，水面の波の形でその動きを推定することができるかも！



シュレーディンガーの波動方程式
（波動量子力学）

Ψ 波動関数

↓

量子力学の成功につながる