

物理化学III (3週目)

先週のレビュー

「基底状態」

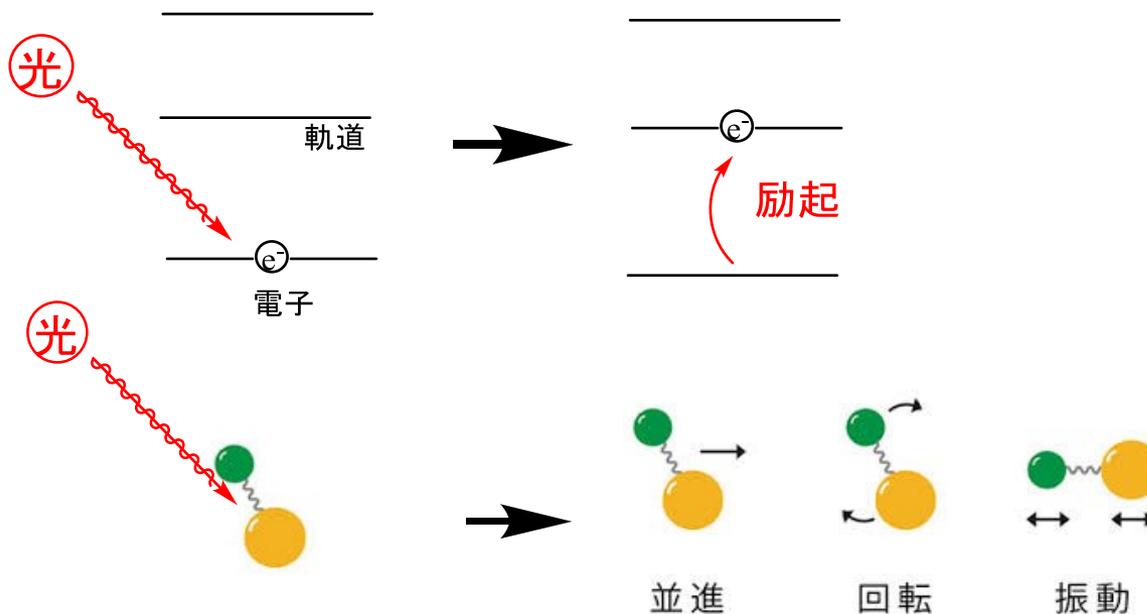
光などのエネルギーを受ける
前の、安定な状態。
(エネルギー準位が0の状態)

励起

「励起状態」

光などのエネルギーを受けて
一時的に不安定な状態。
(エネルギー準位が高い状態)

失活



必要な「式」です

光のエネルギーの計算式 (波長と振動数の関係)

単位に注意

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

E : エネルギー [J]

h : プランク定数 6.626×10^{-34} [J·s]

ν : 波数・周波数 [s^{-1}] \equiv [Hz]

c : 光速 2.998×10^8 [m·s $^{-1}$]
 $= 2.998 \times 10^{10}$ [cm·s $^{-1}$]

$$E \text{ [J]} = h \text{ [J·s]} \nu \text{ [s}^{-1}\text{]} = \frac{h \text{ [J·s]} c \text{ [m·s}^{-1}\text{]}}{\lambda \text{ [m]}}$$

波数 ν [cm $^{-1}$] のときは、 ν [s $^{-1}$] = ν [cm $^{-1}$] \cdot c [cm·s $^{-1}$]

エネルギー E [eV] のときは、 E [J] = E [eV] \cdot 1.602×10^{-19} [J·eV $^{-1}$]

《定義》1 eV とは、電子1個を1Vの電場で加速して得られるエネルギー量。

他にも必要な「単位」

●体積の単位

$$1 \text{ [m}^3\text{]} \equiv 1 \times 10^3 \text{ [L]} \equiv 1 \times 10^6 \text{ [mL]}$$

●力の単位

$$9.8 \text{ [N]} \equiv 1 \text{ [kgf]} \quad \text{kgf} \equiv \text{kgw} (\equiv \text{kg重})$$

《定義》 $\text{N} \equiv \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

※ $1 \text{ [kgf]} \equiv 1 \text{ [kg]}$ の物体に加速度 ($1 \text{ [m s}^{-2}\text{]}$) を生じさせる力

《定義》 $\text{J} \equiv \text{N} \cdot \text{m} \equiv \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \equiv \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \quad (\text{Pa} \equiv \text{N} \cdot \text{m}^{-2})$

●エネルギーの単位

$$E \text{ [J]} = E \text{ [eV]} \cdot 1.602 \times 10^{-19} \text{ [J} \cdot \text{eV}^{-1}\text{]}$$

●気体定数 R (単位に注意)

$$R = 8.314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]} = 0.0821 \text{ [atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$

($R = PV / nT$) より, P と V の単位によって気体定数を使い分ける.

●アボガドロ数 N_A

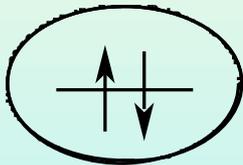
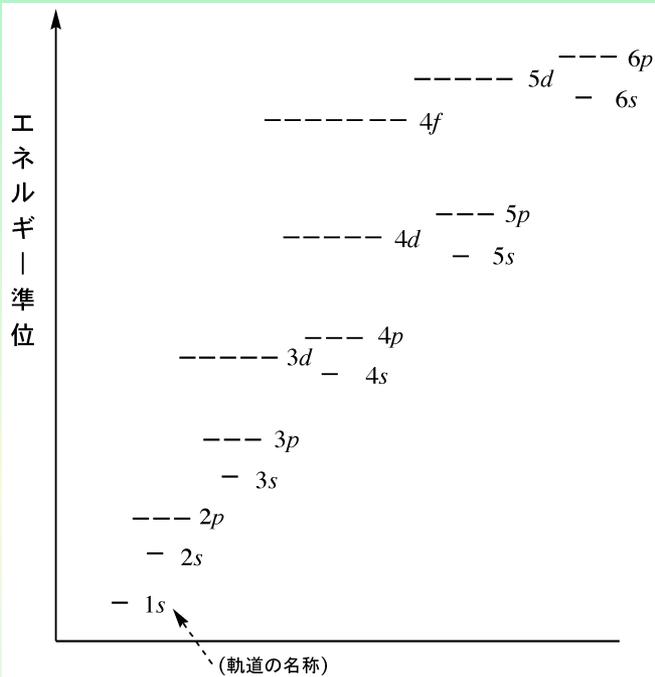
$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$$

「量子数」のお話

周期	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0																			
1	H 1	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">元素の周期表</div>														He 4																			
3	Li 6.9	4	Be 9	元素左上の数字は原子番号 元素下の数字は原子量(概算値)										5	B 10.8	6	C 12	7	N 14	8	O 16	9	F 19	10	Ne 20										
11	Na 23	12	Mg 24.3											13	Al 27	14	Si 28.1	15	P 31	16	S 32.1	17	Cl 35.6	18	Ar 40										
19	K 39.1	20	Ca 40.1	21	Sc 45	22	Ti 47.9	23	V 50.9	24	Cr 52	25	Mn 54.9	26	Fe 55.9	27	Co 58.9	28	Ni 58.7	29	Cu 63.6	30	Zn 65.4	31	Ga 69.7	32	Ge 72.6	33	As 74.9	34	Se 79	35	Br 79.9	36	Kr 83.8
37	Rb 85.5	38	Sr 87.6	39	Y 88.9	40	Zr 91.2	41	Nb 92.9	42	Mo 95.9	43	Tc 99	44	Ru 101	45	Rh 103	46	Pd 106	47	Ag 108	48	Cd 112	49	In 115	50	Sn 119	51	Sb 122	52	Te 128	53	I 127	54	Xe 131
55	Cs 133	56	Ba 137	57-71	ランタノイド	72	Hf 179	73	Ta 181	74	W 184	75	Re 186	76	Os 190	77	Ir 192	78	Pt 195	79	Au 197	80	Hg 201	81	Tl 204	82	Pb 207	83	Bi 209	84	Po 210	85	At 210	86	Rn 222
87	Fr 223	88	Ra 226	89-103	アクチノイド	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">原子番号 = 原子のもつ電子数</div>																													

電子配列 [例] Na(原子番号11) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

「量子数」 - 電子が入る「軌道」の居場所から



1対2電子が軌道を占有したときの一般的表記法。



不対電子



対電子

(非共有電子対も「対電子」の一つ。)

●各原子の電子配置

殻として(エネルギー準位の低い順に)

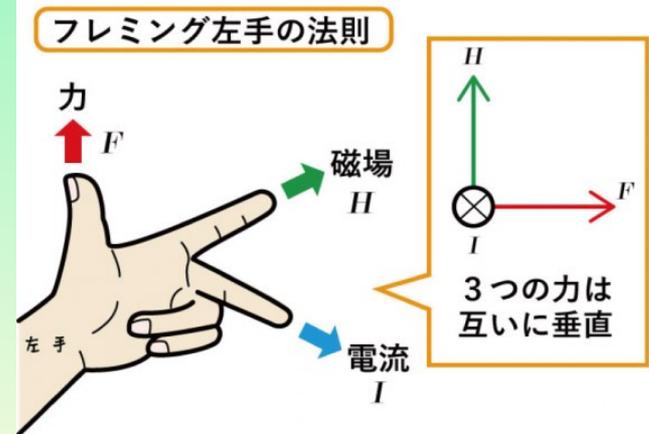
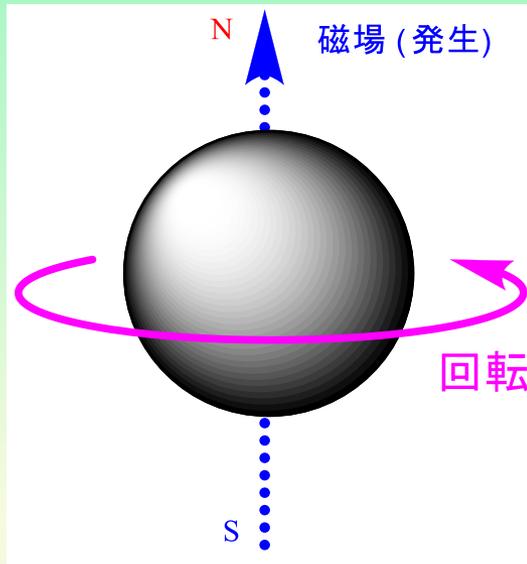
- ・K殻...1s軌道
- ・L殻...2s・2p軌道
- ・M殻...3s・3p・3d軌道
- ・N殻...4s・4p・4d・4f軌道
- ・O殻...5s・5p・5d...

各軌道における電子の占有数

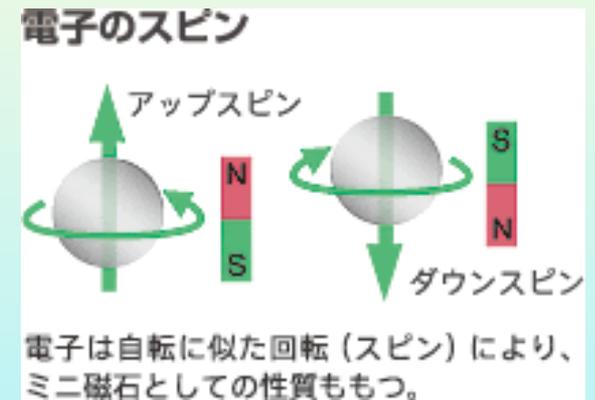
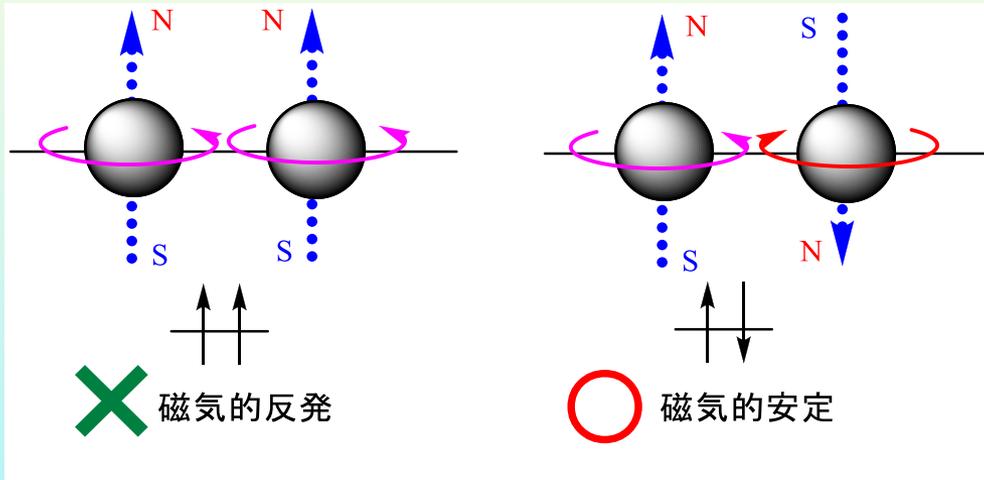
- ・s軌道...1対, 2電子
- ・p軌道...3対, 6電子
- ・d軌道...5対, 10電子
- ・f軌道...7対, 14電子

「各原子内の(‘原子番号個’ある)電子は、殻の順ではなく、右図に示すエネルギー準位の低い順に、できるだけ不対電子となるよう占有する。」 **Hundの規則**

軌道は、電子(対)の居場所。



電子が回転すると、
垂直方向に磁場が発生



量子数 (電子の「居場所」)

(1) 主量子数 $[n]$

主量子数 n	1	2	3	4	5
殻の記号	K	L	M	N	O

殻の記号 (Bohrの理論) に相当する数。
軌道の表記で、(1s、2pなどの) 軌道名の最初の数字は、主量子数 $[n]$ のことを示す。

(2) 方位量子数 $[l]$

方位量子数 l	0	1	2	3
軌道の記号	s	p	d	f

s、p、d、f... で表記される、軌道の記号に相当する数。電子の角運動量に相当する。

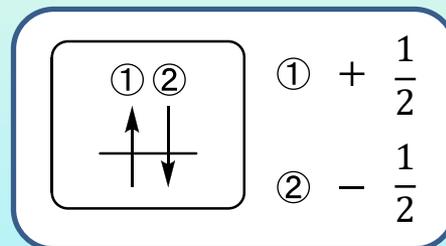
(3) 磁気量子数 $[m]$

方位量子数 $[l]$ に対し、 $(2l+1)$ 個存在の値。

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

原子を磁場の中に入れて起こるエネルギー分裂 (Zeeman効果) の状態値。

(4) スピン量子数 $[s]$



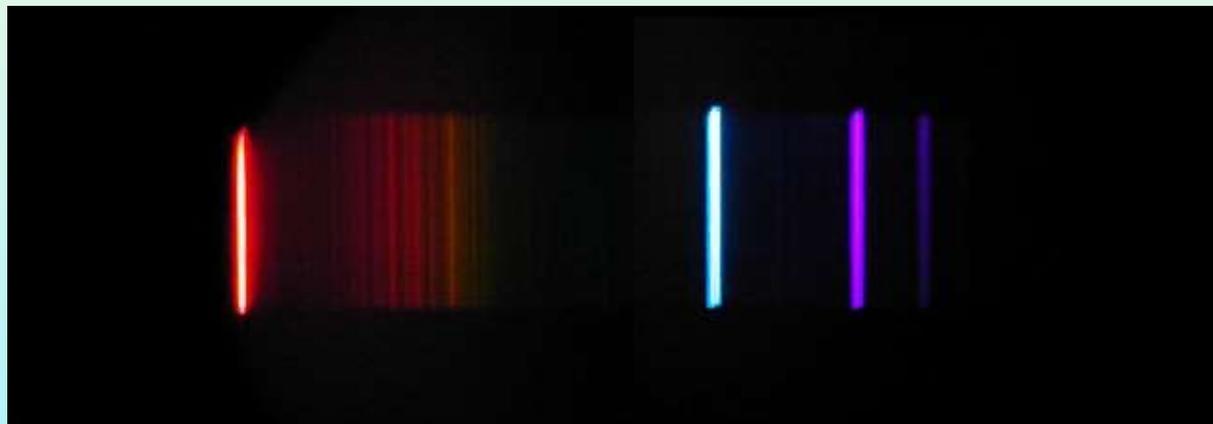
水素原子の線スペクトル(実験)

水素(H_2)の高電圧下での放電
(励起水素原子からの発光を、
回折格子を通した光検出で解析)

ガイスラー管
(中に低圧の水素)

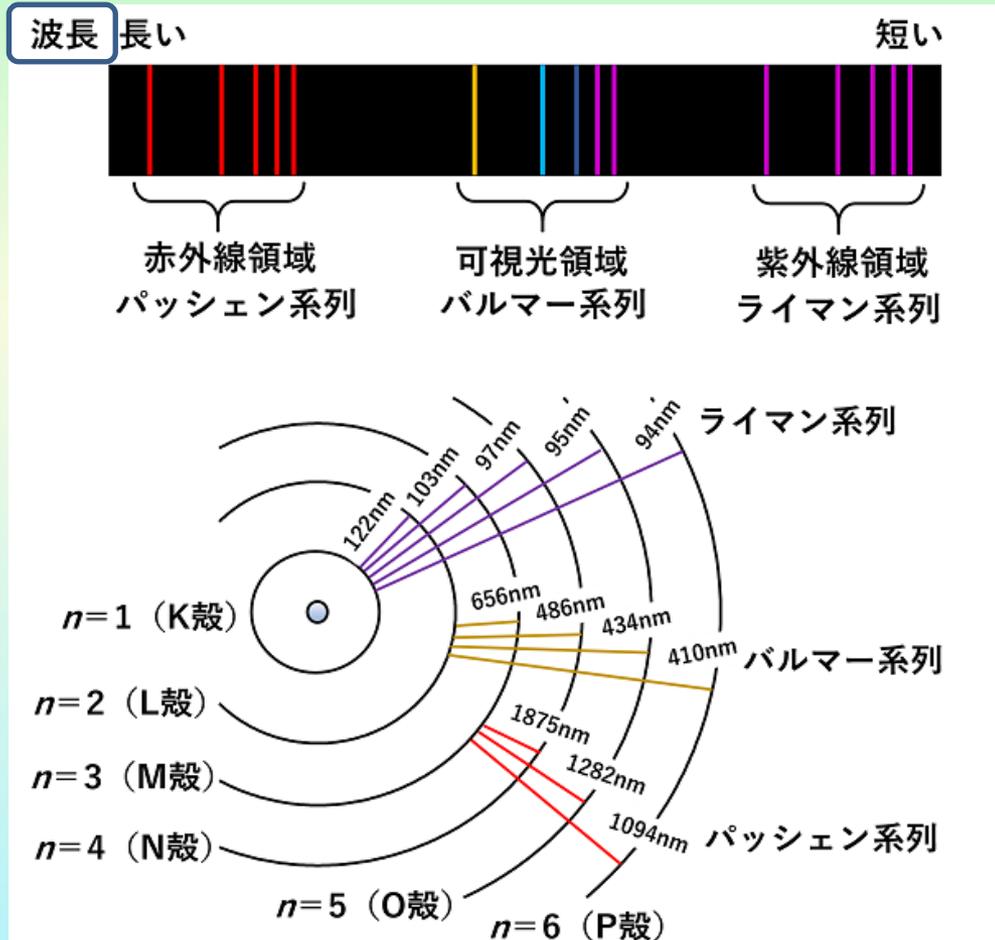


水素原子のスペクトル



水素原子の線スペクトル

水素(H₂)の高電圧下での放電
(励起水素原子からの発光を、
回折格子を通した光検出で解析)



この結果から、導かれた規則性

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

n_1, n_2 は自然数、 $n_1 > n_2$

$R = 1.10 \times 10^{-7} [\text{m}^{-1}]$

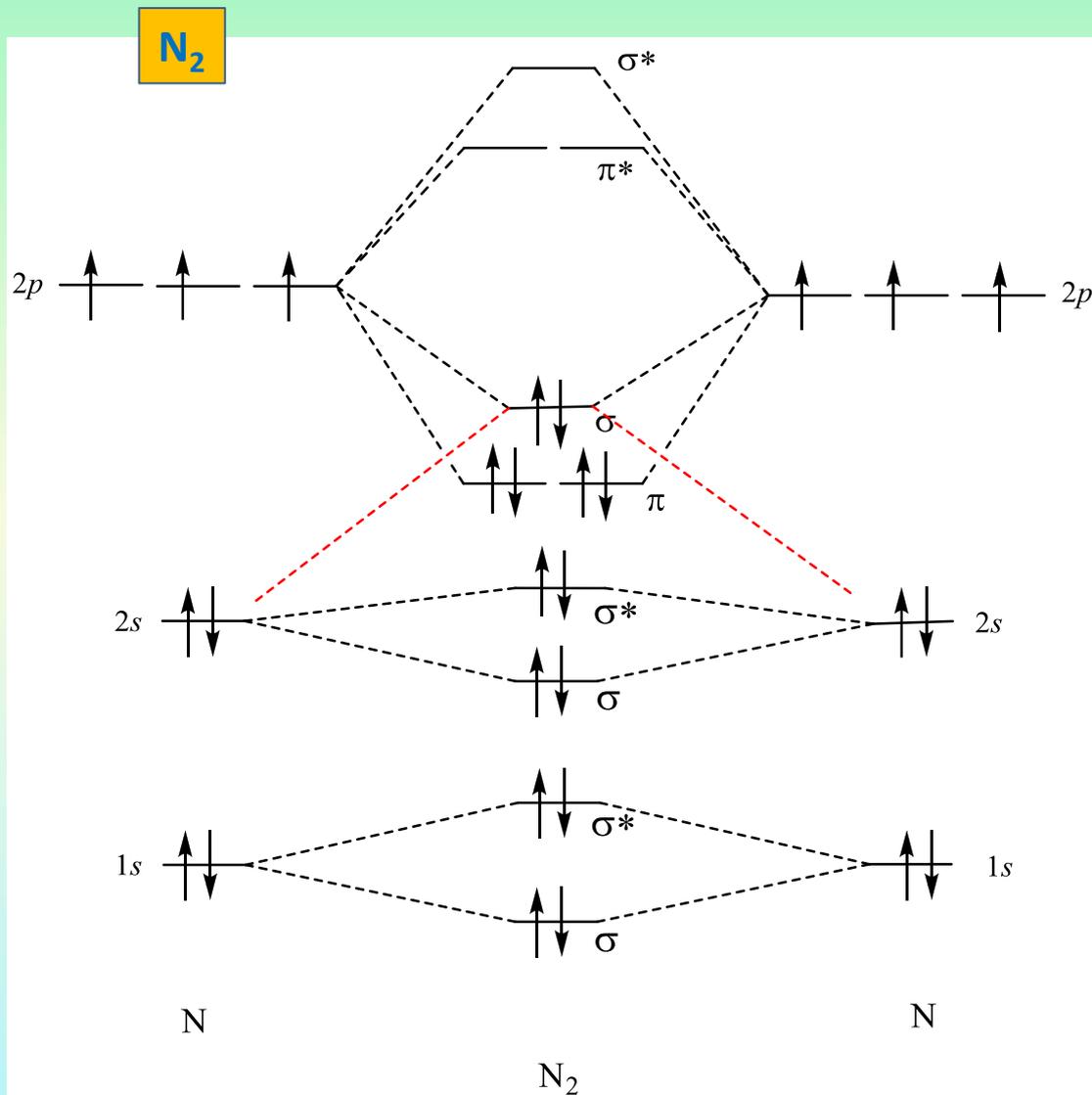
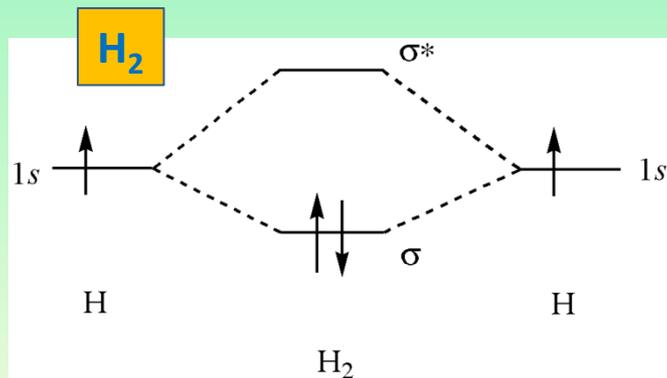
リュートベリ定数

光の放出が

「量子化」された、規則的な
過程であることを推定 (1890)

「Plankの量子仮説」(1900)でも、熱
輻射の理論を導くために立てた仮説
で、エネルギーは連続的な値をとら
ず、一定の極微の単位量(量子)の
整数倍になる「量子論」を提唱。

次週に続きます



次週は「分子軌道法」

結合を伴う電子配置を
考えます。

これに「光」が当たると...
その原理の部分です。