

無機化学I

担当：吉村一良

講義内容

化学の基本となる“周期表”を中心に、元素の性質（電子状態、原子およびイオンの大きさ、イオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度など）を量子力学的に論述する。また、簡単な分子および結晶の構造と化学結合を説明する。水および非水溶媒中における簡単な無機反応を取り上げ、その平衡および酸化・還元、酸・塩基などについても講述する。

1 原子の構造

- 1.1 はじめに
- 1.2 水素の原子スペクトルの古典的説明
- 1.3 量子力学序論
 - 1.3.1 ド・ブロイの関係
 - 1.3.2 不確定性原理
 - 1.3.3 シュレディンガー方程式
—一次元の箱の中の粒子—
- 1.4 水素類似原子の電子構造
 - 1.4.1 シュレディンガー方程式の解
 - 1.4.2 水素原子の電子構造
 - 1.4.3 運動量のベクトル模型
と磁気モーメント
 - 1.4.4 角運動量の量子力学
 - 1.4.5 電子スピンとスピン・軌道相互作用
- 1.5 多電子原子の電子状態と周期表
 - 1.5.1 多電子原子のエネルギーレベル
 - 1.5.2 角運動量の合成
 - 1.5.3 フント結合とJJ結合
 - 1.5.4 磁性イオンとフント則

1.5.5 交換相互作用

1.5.6 フント結合と結晶場分裂

—Low Spin State vs High Spin State—

1.5.7 結晶場と軌道角運動量の消失

2 元素の一般的性質と周期律

- 2.1 有効核電荷（有効原子番号）
- 2.2 原子とイオンの大きさ
 - 2.2.1 原子半径
 - 2.2.2 イオン半径
 - 2.2.3 共有結合半径
- 2.3 イオン化エネルギー
（+イオン化エンタルピー）
- 2.4 電子親和力
（-イオン化エンタルピー）
- 2.5 電気陰性度
 - 2.5.1 Paulingの電気陰性度
 - 2.5.2 Mullikenの電気陰性度
 - 2.5.3 Allred-Rochowの電気陰性度
 - 2.5.4 Sandersonの電気陰性度
 - 2.5.5 電気陰性度の化学結合への
応用とその後の発展

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1 H 37 208 [±]																	2 He 93		
原子半径 (金属結合または共有結合) イオン半径 (数字の肩は価数を示す)												pブロック元素							
												3B	4B	5B	6B	7B			
3 Li 132 68 [±]	4 Be 106 89 [±]											5 B 88 21 [±]	6 C 77 -	7 N 70 140 [±]	8 O 66 140 [±]	9 F 64 196 [±]	10 Ne 112		
11 Na 186 97 [±]	12 Mg 160 66 [±]	dブロック元素										13 Al 149 61 [±]	14 Si 117 40 [±]	15 P 110 185 [±]	16 S 104 186 [±]	17 Cl 99 181 [±]	18 Ar 154		
19 K 231 133 [±]	20 Ca 197 99 [±]	21 Sc 160 81 [±]	22 Ti 146 76 [±]	23 V 131 74 [±]	24 Cr 125 69 [±]	25 Mn 129 66 [±]	26 Fe 126 64 [±]	27 Co 125 63 [±]	28 Ni 124 62 [±]	29 Cu 128 96 [±]	30 Zn 133 83 [±]	31 Ga 122 62 [±]	32 Ge 122 53 [±]	33 As 121 69 [±]	34 Se 117 200 [±]	35 Br 114 196 [±]	36 Kr 169		
37 Rb 244 152 [±]	38 Sr 216 116 [±]	39 Y 178 106 [±]	40 Zr 157 74 [±]	41 Nb 149 74 [±]	42 Mo 136 62 [±]	43 Tc 136 72 [±]	44 Ru 133 77 [±]	45 Rh 135 75 [±]	46 Pd 138 64 [±]	47 Ag 144 113 [±]	48 Cd 149 103 [±]	49 In 162 81 [±]	50 Sn 140 71 [±]	51 Sb 141 92 [±]	52 Te 137 224 [±]	53 I 133 220 [±]	54 Xe 190		
55 Cs 262 170 [±]	56 Ba 217 136 [±]	57 La 187 122 [±]	72 Hf 157 76 [±]	73 Ta 149 68 [±]	74 W 137 62 [±]	75 Re 137 72 [±]	76 Os 134 81 [±]	77 Ir 136 75 [±]	78 Pt 139 70 [±]	79 Au 144 137 [±]	80 Hg 150 112 [±]	81 Tl 171 95 [±]	82 Pb 175 84 [±]	83 Bi 146 108 [±]	84 Po 140 65 [±]	85 At 140 -	86 Rn		
87 Fr	88 Ra 220 150 [±]	89 Ac 188 118 [±]	104 Rf	105 Ha															
																カルコゲン 元素	ハロゲン 元素	不活性 元素	
sブロック元素		fブロック元素																	
アルカリ元素		アルカリ土類元素																	
		ランタノイド	58 Ce 183 107 [±]	59 Pr 182 106 [±]	60 Nd 181 104 [±]	61 Pm 180 106 [±]	62 Sm 179 100 [±]	63 Eu 198 98 [±]	64 Gd 179 97 [±]	65 Tb 176 93 [±]	66 Dy 175 91 [±]	67 Ho 174 89 [±]	68 Er 173 89 [±]	69 Tm 172 87 [±]	70 Yb 194 86 [±]	71 Lu 172 85 [±]			
		アクチノイド	90 Th 180 94 [±]	91 Pa 161 98 [±]	92 U 188 97 [±]	93 Np 130 95 [±]	94 Pu 160	95 Am 181	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

周期表 原子半径とイオン半径

物理量, 物理定数, 単位

表 0・1

物理量	記号	単位の名称	単位の記号
長さ	<i>l</i>	metre メートル	m
質量	<i>m</i>	kilogramme キログラム	kg
時間	<i>t</i>	second 秒	s
電流	<i>I</i>	ampere アンペア	A
熱力学的温度	<i>T</i>	kelvin ケルビン	K
光度	<i>I_v</i>	candela カンデラ	cd
物質の量	<i>n</i>	mole モル	mol

表 0・2

物理量	SI単位の名称	SI単位の記号	SI単位の定義
力	newton ニュートン	N	m kg s^{-2}
圧力	pascal パスカル	Pa	$\text{m}^{-1} \text{kg s}^{-2} (= \text{N m}^{-2})$
エネルギー	joule ジュール	J	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} (= \text{Nm})$
仕事率	watt ワット	W	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-3} (= \text{J s}^{-1})$
電荷	coulomb クーロン	C	s A
電位差	volt ボルト	V	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-3} \text{A}^{-1} (= \text{J A}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{W A}^{-1})$
電気抵抗	ohm オーム	Ω	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-3} \text{A}^{-2} (= \text{V A}^{-1})$
電導度	siemens ジーメンズ	S	$\text{m}^{-2} \text{kg}^{-1} \text{s}^3 \text{A}^2 (= \text{A V}^{-1} = \Omega^{-1})$
電気容量	farad ファラッド	F	$\text{m}^{-2} \text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2 (= \text{A s V}^{-1} = \text{C V}^{-1})$
磁束	weber ウェーバー	Wb	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1} (= \text{Vs})$
インダクタンス	henry ヘンリー	H	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-2} (= \text{V A}^{-1} \text{s} = \text{Wb A}^{-1})$
磁束密度	tesla テスラ	T	$\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1} (= \text{V s m}^{-2} = \text{Wb m}^{-2})$
光束	lumen ルーメン	lm	cd sr
照度	lux ルックス	lx	$\text{m}^{-2} \text{cd sr}$
周波数	hertz ヘルツ	Hz	s^{-1}

0・1 SI 単位系

表 0・3

大きさ	接頭語	記号	大きさ	接頭語	記号
10 ⁻¹	deci デシ	d	10 ⁻¹⁸	atto アト	a
10 ⁻²	centi センチ	c	10	deca デカ	da
10 ⁻³	milli ミリ	m	10 ²	hecto ヘクト	h
10 ⁻⁶	micro マイクロ	μ	10 ³	kilo キロ	k
10 ⁻⁹	nano ナノ	n	10 ⁶	mega メガ	M
10 ⁻¹²	pico ピコ	p	10 ⁹	giga ギガ	G
10 ⁻¹⁵	femto フェムト	f	10 ¹²	tera テラ	T

表 0・4 重要な定数

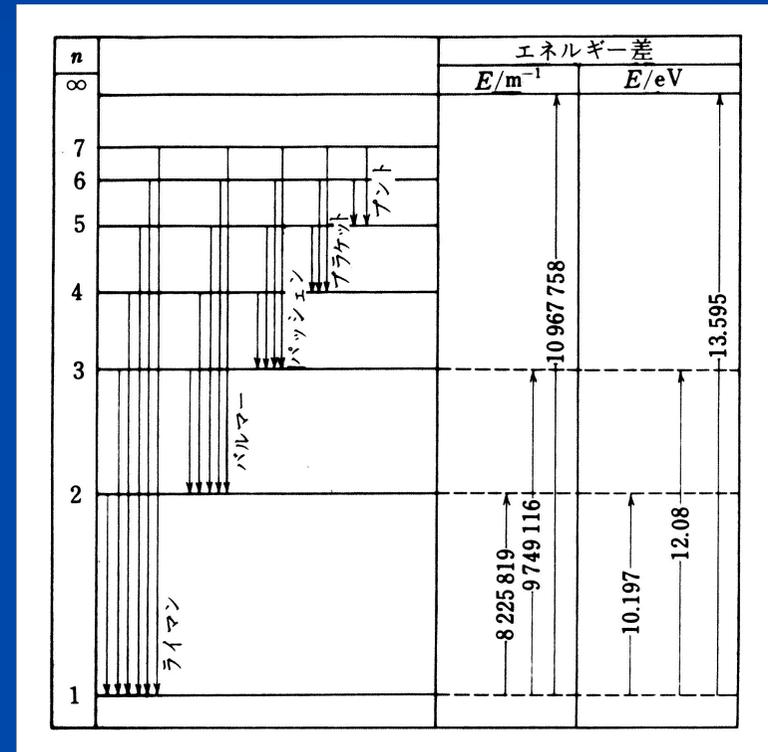
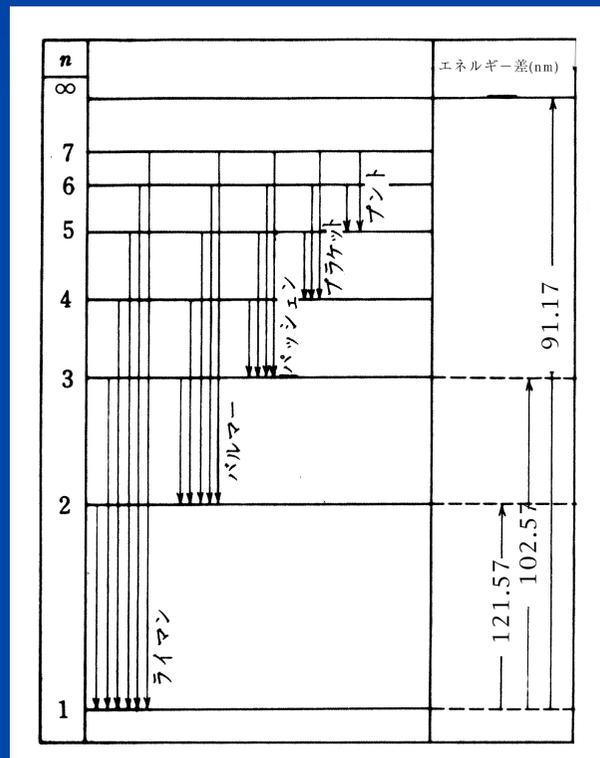
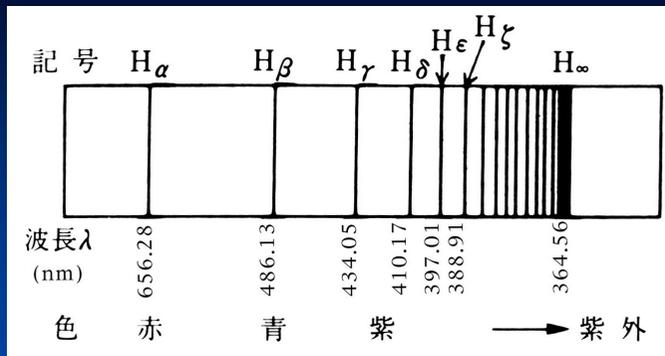
物理量	記号	数値*	誤差 (ppm)	SI 単位
真空中の光速	<i>c</i>	2.997 924 58 (1.2)	0.004	10 ⁸ m s ⁻¹
電子の電荷	<i>e</i>	1.602 189 2 (46)	2.9	10 ⁻¹⁹ C
プランク定数	<i>h</i>	6.626 176 (3.6)	5.4	10 ⁻³⁴ J s
アボガドロ定数	<i>L, N_A</i>	6.022 045 (31)	5.1	10 ²³ mol ⁻¹
電子の静止質量	<i>m_e</i>	9.109 534 (47)	5.1	10 ⁻³¹ kg
陽子の静止質量	<i>m_p</i>	1.672 648 5 (86)	5.1	10 ⁻²⁷ kg
ファラデー定数	<i>F</i>	9.648 456 (27)	2.8	10 ⁴ C mol ⁻¹
リュードベリ定数	<i>R_∞</i>	1.097 373 177 (83)	0.075	10 ⁷ m ⁻¹
ボーア半径	<i>a₀</i>	5.291 770 6 (44)	0.82	10 ⁻¹¹ m
気体定数	<i>R</i>	8.314 41 (26)	31	J mol ⁻¹ K ⁻¹
ボルツマン定数	<i>k</i>	1.380 662 (44)	32	10 ⁻²³ J K ⁻¹
真空の透磁率	μ_0	4 π		10 ⁻⁷ J s ² C ⁻² m ⁻¹
真空の誘電率	ϵ_0	8.854 187 82 (7)	0.008	10 ⁻¹² J ⁻¹ C ² m ⁻¹

* 括弧内の数値は最後の桁につく標準偏差を示す。また次のような定数および換算定数を用いることにする。π=3.14159, e=2.7183, ln 10=2.3026.

表 0・5

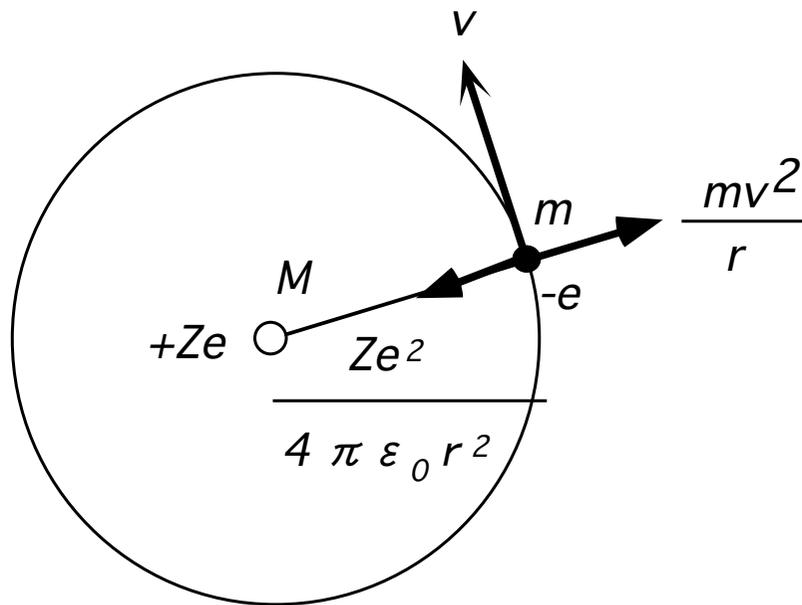
物理量	換算	換算値
圧力	atm → Pa	101.325 kPa
	mmHg → Pa	133.322 Pa
	bar → Pa	100 kPa
エネルギー	cal _{th} → J	4.184 J
	eV → J mol ⁻¹	96.48669 kJ mol ⁻¹
	cm ⁻¹ → J mol ⁻¹	11.9629 J mol ⁻¹
	K → J mol ⁻¹	8.31434 J mol ⁻¹
	erg → J	10 ⁻⁷ J
力	dyn → N	10 ⁻⁵ N
	kgf → N	9.80665 N
長さ	Å → m	10 ⁻¹⁰ m

水素原子の分光スペクトル



水素原子のエネルギー分光

Bohr の水素原子模型



$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$$

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{m_e Z e^2 \pi} \cdot n^2, a_0 = 52.9 \text{ pm}$$

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$= -R_\infty hc \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$E_f - E_i = R_\infty hc \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(x,y,z) + V\varphi(x,y,z) = E\varphi(x,y,z)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V\varphi(x) = E\varphi(x)$$

$$\phi(x) = \sin \frac{x}{L} n\pi$$

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -k^2 \phi(x), k = \left(\frac{n\pi}{L}\right), \lambda = \frac{2\pi}{k}$$

$$E = \frac{p^2}{2m_e} + V$$

$$p^2 = 2m_e(E - V)$$

$$p = k\hbar, (p = \frac{h}{\lambda}, \lambda = \frac{2\pi}{k})$$

$$k^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{\phi(x)}{\partial x^2} + V\phi(x) = E\phi(x)$$

$$\left[\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V \right] \varphi(x) = E\varphi(x)$$

$$H = \frac{1}{2m_e} p^2 + V$$

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$$

$$H(q, p) \rightarrow \hat{H}\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right)$$

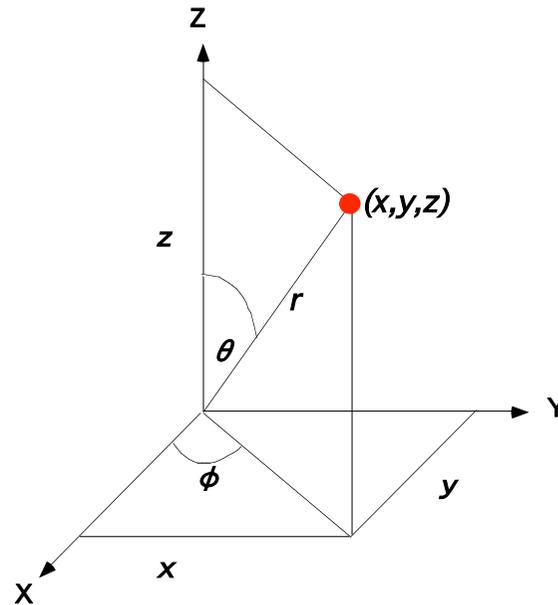
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = E\varphi(x)$$

$$\varphi(x) = A \sin bx$$

$$b^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} L = n\pi, (\varphi(0) = 0, \varphi(L) = 0)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot n^2, \varphi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$



中心力場中の Schrödinger方程式

$$\hat{H}\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

$$E_n = -R_\infty \cdot \frac{ch}{n^2}$$

$$R_\infty = \frac{Z^2 m e^4}{8ch^3 \epsilon_0^2} = 1.097 \times 10^7 (m^{-1})$$

水素類似原子のエネルギー