無機化学

040813F 志村晴季

平成 14 年 2 月 27 日

目 次

第 I 章　元素と周期律 **5**
I.1　元素の電子構造 5
I.2　周期表 5
I.3　原子半径とイオン半径 5
I.3.1　有効核電荷 5
I.3.2　本題 ~ 原子半径とイオン半径 5
I.3.3　例外 ~ ランタノイド収縮 7
I.4　イオン化エネルギーと電子親和力 7
I.4.1　イオン化エネルギー 7
I.4.2　電子親和力 (Electron Affinity) 8
I.5　電気陰性度 (electronegativity) 9
I.5.1　ポーリングの電気陰性度 9
I.5.2　オールレッド・ロコウの電気陰性度 9
I.5.3　マリケンの電気陰性度 10

第 II 章 反応 **13**
II.1 酸・塩基反応 13
II.1.1　アレニウスの酸・塩基 13
II.1.2　ブレンステッドの酸・塩基 13
II.1.3　ルイスの酸・塩基 16
II.1.4　酸・塩基の硬い/柔らかい (HSAB) 17
II.2 酸化・還元反応 19
II.2.1　酸化数 19
II.2.2　酸化剤・還元剤 19
II.2.3　酸化・還元電位 (標準電極電位) 20

第 III 章 固体の構造 **25**
III.1 結晶と非晶質 25
III.2 金属の構造 (細密充填構造) 25
III.3 その他の格子 29
III.4 イオン結晶の構造 29
III.4.1 (アニオンが) 最密充填構造のとき 30
III.4.2 格子エネルギーの計算 31

第 IV 章 錯体化学 (Coordination Chemistry) **33**
IV.1 遷移金属元素 (transition metal) がらみの話題色々 33
IV.2 配位結合 34

IV.2.1 配位子 35
IV.3 金属錯体の形と電子構造 (d 軌道分裂) 36
IV.3.1 d 軌道分裂と LFSE ~ クーロン反発から d 軌道分裂を考える 36
IV.3.2 結晶場と配位子場 37
IV.3.3 軌道相互作用から d 軌道分裂を考える 37
IV.4 配位子場理論と物性 40
IV.4.1 配位子場分裂の大きさと電子配置 40
IV.5 錯体の反応 41

第 V 章 各論 **43**
V.1 水素 43
V.2 希ガス 44
V.3 アルカリ金属 44
V.4 アルカリ土類金属 45
V.5 13 族 45
V.6 14 族 46
V.7 15 族 46
V.8 16 族 47
V.9 17 族 47
V.10 d ブロック元素 47
V.10.1 イオン化傾向 48
V.10.2 合金 48
V.11 f ブロック元素 48
V.11.1 共通点 48
V.11.2 ランタノイド (57 La - 71 Lu) 48
V.11.3 アクチノイド (89 Ac - 103 Lr) 49

第 VI 章 昨年のテスト問題 (松下教官) **51**

第I章　元素と周期律

I.1　元素の電子構造

構造化学でやったから略。(見たければアップしてあるので落としてね)

I.2　周期表

構造化学でやったから略。

▽ 追加:

金属・非金属の区別は曖昧。Ge を非金属としている書物もあるし、Sn は低温で半導体に相転移する。

I.3　原子半径とイオン半径

オービタルと多電子原子を考える必要がある。

I.3.1　有効核電荷

構造化学でやったから略。いや、ごめんねぇ。... といいつつ、構造化学も未だに更新し続けてるので。

I.3.2　本題 ~ 原子半径とイオン半径

(1) 原子半径

- 金属結合半径
  金属中の原子間距離の半分。
- 共有結合半径
  単体の原子間距離の半分。

(2) イオン半径

原子が異なるから (正負があるから当然だ)、間を等分すればよいというものではない。
O^{2-} (6 配位) の半径 1.26Å[1]を基準としてカチオンとアニオンのイオン間距離を各イオンに割り振って、各イオンの半径を定める。

[1] Shannon の基準。Pauling の基準もあるのでどちらかを使う。混ぜてはいけない。

(3) ファンデルワールス半径
結合を作らないもの同士が近づきうる最短距離 (経験的な数値)
確認までに、なぜファンデルワールス結合が起こるのか確認しておこう。
自ら双極子モーメントを持たない中性原子が近づくと、双極子モーメントが誘起されてその間に引力が生まれる一方、軌道がオーバーラップすることによってパウリの排他律に基づく斥力が生まれる。その釣り合う距離を取る→ファンデルワールス結合。

ex.)

N^{3+}	16pm	N	75pm	N^{3-}	171pm
P^{3+}	44pm	P	106pm	P^{3-}	171pm

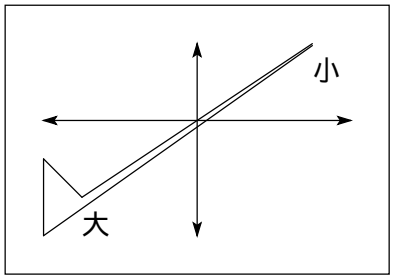
このように、同じ原子では カチオン $<$ 中性 $<$ アニオン である。この表は有効核電荷と主量子数から解釈できるであろう (してみよう)。

一般に、

$$r_{ion}(\text{cation}) < r_{con} < r_{ion}(\text{anion}) < r_{VDW}$$

原子・イオンの大きさの一般的な傾向

- 周期が下に行くほど半径は大きい。
- 族が右に行くほど半径は小さい。



なぜかは考えればすぐに分かる。同じ軌道なら有効核電荷が大きい方が電子が中央に引きつけられ、軌道が原子核から離れるに従って原子核の引力が弱まるからである。
式[2]で見ると分かりやすい。

- 1s

$$r_{\max} = \frac{2}{2Z}a_0$$

- 2p

$$r_{\max} = \frac{4\cdot 2}{2Z}a_0$$

[2] $r_{\max}$ は、波動関数の動径分布関数 $D(r) = r^2 R_{n,l}^2$ が最大値をとる部分 (ここでは当然極大)。$R_{n,l}^2$ が波動関数の動径部分であることはいうまでもない。
すると、$\frac{d}{dr}D(r) = 0$ これを計算して、最大の解 $r_{\max}$ を求めればそれが求めるものになる。

- 3d

$$r_{\max} = \frac{6 \cdot 3}{2Z} a_0$$

Z を固定して考えれば主量子数が大きいほど半径も大きく。軌道の形を固定すれば Z が大きいほど小さくなる。

I.3.3 例外 ~ ランタノイド収縮

K	Ca	Cr	Cu	Ge
203	194	118	117	122
Rb	Sr	Mo	Ag	Sn
216	191	130	134	140
Cs	Ba	W	Au	Pb
235	198	130	134	147

このように、4d 軌道から 5d 軌道にいっているにもかかわらず、箱をつけた部分では周期表の下に行くことによる半径の増加が少ない。
これは、箱をつけた元素はランタノイド元素を経て 4f 軌道に電子が入っているのだが、**4f** 軌道の遮蔽効果が予想よりも小さい[3]⇒ 有効核電荷が、すなわち原子核の引力が予想よりも大きくなるせいである。

I.4 イオン化エネルギーと電子親和力

I.4.1 イオン化エネルギー

イオン化エネルギーの定義

気相中の原子 1 個から、電子を 1 個無限遠に (真空準位へ) 引き離すのに必要な最小エネルギー

単位は eV である[4]。
さて、(図 I.1) をみると、H のイオン化エネルギーはちょうど H の 1s 軌道のエネルギーに等しいということが分かる。だからといって、「イオン化エネルギーは軌道エネルギーから算出できる」などと簡単に演繹してはいけない。ヘリウムの例で考えよう。ヘリウムから電子をひとつ取り去るとき、
原子核に近いときは遮蔽効果がはたらき、1 電子モデルで近似できる。
原子核から遠くなると遮蔽効果がほとんどなくなり、+2 の原子核から電子を引き離す場合で近似できる。

$He \longrightarrow He^+ + e^-$	24.6eV
$He^+ \longrightarrow He^{2+} + e^-$	54.4eV
$He \longrightarrow He^{2+} + 2e^-$	79.0eV

[3] f 軌道は遮蔽効果が弱い形をしているからである。節が多いせいらしい。
[4] ただ、これは SI 単位系ではないので換算する。

$$1[\mathrm{eV}] = 1 \times 1.602 \times 10^{-19}[\mathrm{C}: \text{電気素量}] \times 6.02 \times 10^{23}[1/\mathrm{mol}: \text{アボガドロ数}] = 96480[\mathrm{J/mol}]$$

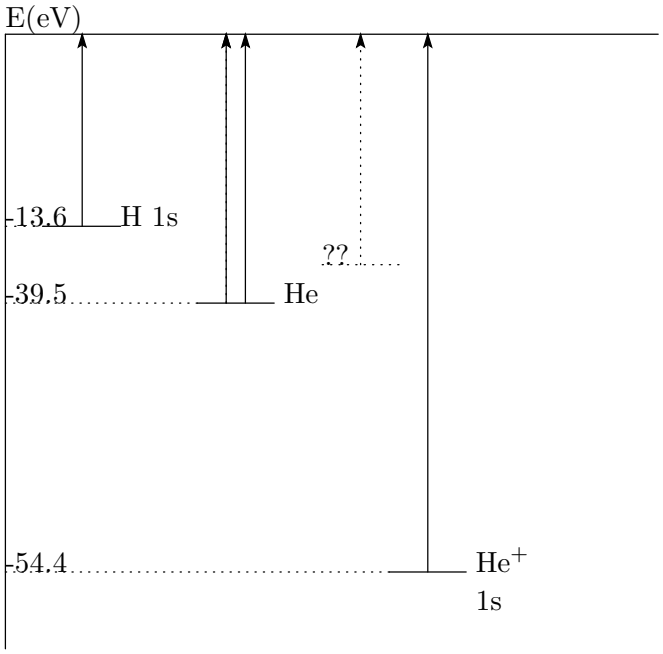


図 I.1: イオン化エネルギー

He 1 電子あたりでは $\frac{79.0}{2} = 39.5[\mathrm{eV}]$ となる。
これは上の 24.6eV の値とも 54.4eV の値とも違う。

< イオン化エネルギーの周期性 >
構造化学を参照のこと。族が右のほど大きく (陽性)、周期が下 (主量子数増加) のほど小さい。知ってるよな。

I.4.2　電子親和力 (Electron Affinity)

電子親和力の定義

気相中で

$$\mathrm{A}(g) + e^-(g) \longrightarrow \mathrm{A}^-(g)$$

なる反応について、一つの原子が一つの電子を得るときに放出するエネルギー [eV]。

(図 I.2) のように、イオン化するときに放出するエネルギーである。イオン化エネルギー同様、エネルギー差ではない。また、イオン化エネルギーと比べると値はだいぶ小さい。被占軌道から電子を引き抜くのと比べれば、空軌道に電子を押し込む方が楽なのだ。
電子獲得エンタルピー ΔH_e との間では

$$-\Delta H_e = A_e$$

の関係が成り立つ。

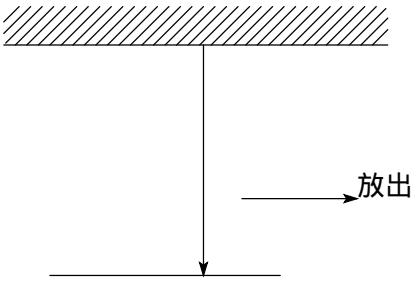


図 I.2: 電子親和力 (イメージ)・イオン化エネルギー同様、単純なエネルギー差ではない!

I.5 電気陰性度 (electronegativity)

陽性・陰性を同じ土俵の上で考えるため、概念をパラメータ化したものである。

電気陰性度

化合物中のある元素の電子が、自分自身に化学結合中の電子を引きつける度合い[a]。

[a]何かのエネルギーなどではない。

電気陰性度には幾つかの定義がある。

I.5.1 ポーリングの電気陰性度

結合 = 共有結合性 (covalent) + イオン結合 (ionic)

のように、結合は二つのファクターからなる。そのイオン結合性からどちら側に結合電子対が寄るかが変わる。すなわち、エネルギー的には、D を結合エネルギー、A,B をそれぞれの物質として

$$D(AB) = \sqrt{D(AA) \cdot D(BB)} + \triangle$$

△:結合電子の偏りによって生まれるエネルギー。A と B それぞれの電子の引きつけやすさの差から出てくる。
電気陰性度を χ として、

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208\sqrt{\triangle}$$

基準は H:$\chi_H = 2.1$。
周期表上での傾向は当然 ↗って感じ。

I.5.2 オールレッド・ロコウの電気陰性度

$$\chi_{AR} = 0.74 + 0.36\frac{Z_{eff}}{r^2} \quad r : \text{共有結合半径 } (\mathring{A})$$

係数は、すでにあったポーリングの値との矯正用。ほとんど値は一致。もちろん傾向は ↗ である[5]。

[5]r と Z_{eff} を考えれば明らかである。

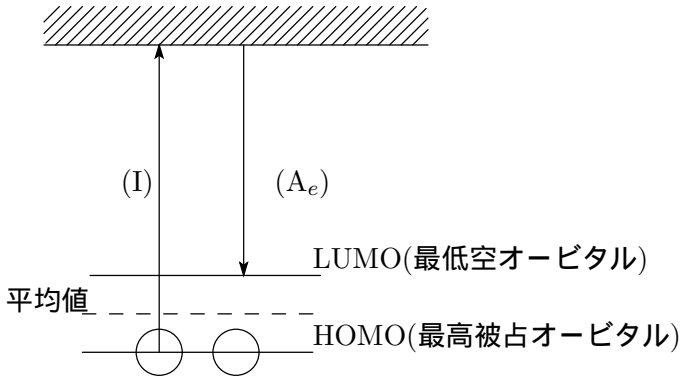


図 I.3: マリケンの電気陰性度

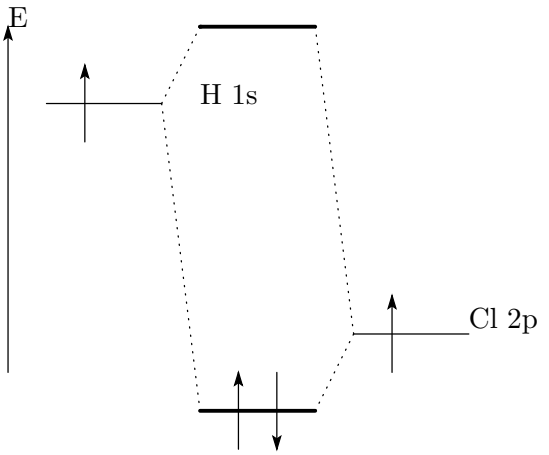


図 I.4: HCl の例

I.5.3　マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{I + A_e}{2}$$

イオン化エネルギーと電子親和力の平均 [eV] である。ただ、ポーリングとオールレッド・ロコウの値との整合性がとれていない[6]。また、電子親和力が全ての元素について求められていないので、全ての元素の電気陰性度が分からないことになる。値のイメージとしては (図 I.3) のようになる。こうすると、オービタルのエネルギーと大体関連づけて電気陰性度を考えることができる[7]。すなわち LUMO と HOMO の平均エネルギーが低ければ陰性、高ければ陽性。

例)　HCl

[6] $\chi_P = 0.336\chi_M - 0.207$ という変換式がある。
[7] (図 I.3) の LUMO,HOMO をフロンティアオービタルという。

$$\begin{cases} \Phi_{antibonding} = C_1\phi_{\mathrm{H1s}} - C_2\phi_{\mathrm{Cl2p}} & C_1 \gg C_2 \\ \Phi_{bonding} = C_1\phi_{\mathrm{H1s}} + C_2\phi_{\mathrm{Cl2p}} & C_1 \ll C_2 \end{cases}$$

このように、電子は Cl の方に偏るわけ。よって $\mathrm{H^+Cl^-}$ なわけだ。(だよね?)

第II章　反応

II.1　酸・塩基反応

II.1.1　アレニウスの酸・塩基

アレニウスの定義

酸　・・・　水素イオン (H^+) を与える物質
塩基　・・・　水酸化物イオン (OH^-) を与える物質

II.1.2　ブレンステッドの酸・塩基

プロトンのやりとりで反応を考える。
※ NH_3 とかの説明に必要だった。

ブレンステッドの定義

酸　・・・　プロトンを与えうる物質 (プロトン・ドナー(供与体))
塩基　・・・　プロトンを受け取りうる物質 (プロトン・アクセプター(受容体))

このとき、ある物質がプロトンを放出したとき、残りの部分を共役塩基(conjugate acid)という。プロトンを受け取ったときは受け取った後の全体を共役酸という。
これらの関係は相対的なものである。
ex.)
$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
のとき、

HA	B-acid(ブレンステッド酸)
H_2O	B-base
H_3O^+	C-acid(共役酸)
A^-	C-base

これらの関係は相対的なものである[1]。
例えば、H_2O や HSO_4^- は、相手に応じて H^+ を放出することも受け取ることもできる。このような物質を両性物質という。

[1] 酸の強弱や、酸になるか塩基になるか、どちらからみれば酸になるか、いずれも相対的。

酸・塩基の強さ

強さは解離定数で表す。

(1) 酸の場合
$\mathrm{HA}+\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{A^-} + \mathrm{H_3O^+}$
のとき、

$$\boxed{K_a = \frac{[\mathrm{A^-}][\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{HA}]}}$$

であり、

$$\boxed{pK_a = -\log K_a}$$

を使って強さを評価する[2]。
この値が

pK_a $\begin{cases} < 0 (K_a = \infty) & \text{強酸 (完全解離しているので、酸の強さをこの値で相対的に区別できない。)} \\ > 0 & \text{弱酸} \end{cases}$

※ $\mathrm{H_3O^+}+\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}+\mathrm{H_3O^+}$ なので、水の $K_a = 0$(閾値)。
普通は HA を入れた量より電離して $\mathrm{H_3O^+}$ が生じる量が少ないので酸自身の強さを $\mathrm{H_3O^+}$ 濃度が反映しうるのだが、完全電離してしまうと、入れた酸の量だけ (完全電離して)$\mathrm{H_3O^+}$ が生じる。この場合の K_a は (もとの HA がほぼ 0 になっちゃうから)

$$K_a = \frac{[\mathrm{A^-}][\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{HA}] \longrightarrow 0} = \infty$$

酸の強さは、HA を入れて同じだけ生じた $\mathrm{H_3O^+}$ の酸の強さを反映してしまっている。
※ このような現象を溶媒の水平化効果という。

水平化効果

溶媒中で、極めて強い酸は溶媒と完全に反応してリオニウムイオン (水の場合は $\mathrm{H_3O^+}$) を生じ、極めて強い塩基は溶媒と完全に反応してライエートイオン (水の場合は $\mathrm{OH^-}$) を生じる。すると、この極めて強い酸・塩基は、リオニウムイオン・ライエートイオンと同じ反応をすることになり、溶媒と完全に反応する限りではこれらの酸・塩基互いの強さの差はなくなる[a]。

[a] 例えば氷酢酸中では、$\mathrm{HClO_4}$,HBr,$\mathrm{H_2SO_4}$,$\mathrm{HNO_3}$ は完全電離はせずイオンの強さは

$$\mathrm{HClO_4} > \mathrm{HBr} > \mathrm{H_2SO_4} > \mathrm{HNO_3}$$

なのだが、水中では水平化効果のせいで (同じ濃度なら) 強さが一緒になってしまう。

[2] 底は 10 だよ。

(2) 塩基の場合

$BH^+ + OH^- \rightleftharpoons B + H_2O$

このときも、

$H_2O + OH^- \rightleftharpoons OH^- + H_2O \quad (K_b = 1, pK_b = 0)$ を閾値として、

$$pK_b = -\log \frac{[BH^+][OH^-]}{[B^-]} = \begin{cases} < 0 (K_b = \infty, pK_b < 0) & \text{強塩基} \\ > 0 & \text{弱塩基} \end{cases}$$

このときも、強塩基だと水平化効果が出てしまう。

つまり、水の場合はイオン積が 10^{-14} であるから、$pK_b < 0$ のとき、$pK_a > 14$。よって、

$$\begin{cases} pK_a < 0 & \text{区別不可領域} \\ 0 < pK_a < 14 & \text{区別可能領域} \\ pK_a > 14 & \text{区別不可領域} \end{cases}$$

となる。

$2HX \rightleftharpoons H_2X^+ + X^-$

このように、自己のイオン積によって水平化効果が現れることを自己プロトリシスという[3]。

自己プロトリシス定数 $K = [H_2X^+][X^-]$ [4]。

溶媒によって、区別可能領域が違う。酸性の物質ならば (水で言うところの) 酸性の範囲を中心に広く区別できるし、逆もまた真である。

pH の拡張

< 酸性度 >(acidity)

$$\mathrm{pH} = -\log[H_3O^+]$$

ただし、これは希薄な水溶液で成り立つ式。これを水溶液以外・濃厚溶液にまで拡大したい。

ハメットの酸度関数

中性塩基 B(ニトロアニリン系中性塩基[a]) を使って、

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{C_{BH^+}}{C_B}$$

($B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$)

pK_{BH^+} は、BH^+ の希薄溶液中での酸の強さ。

$$K_{BH^+} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

[a] これは色が付いているから、吸光度で濃さを測ることができるのだ。

これは希薄な場合 (平衡は右へ) も濃厚な場合 (平衡は左へ) にも使える。

[3] 液体アンモニアは $K_{am} = 10^{-24}$ である。こうすると、区別可能領域が広い。

[4] 水の場合は X=OH、$K = K_w$。

ハメットの酸度関数の値は、H^+ が平衡を右に寄らせる能力を見ているのである。
希薄溶液中であれば、$C_{\mathrm{BH}^+} = [\mathrm{BH}^+], C_{\mathrm{B}} = [\mathrm{B}]$ であるから、

$$\begin{aligned} H_0 &= -\log \frac{[\mathrm{B}][\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{BH}^+]} - \log \frac{[\mathrm{BH}^+]}{[\mathrm{B}]} \\ &= -\log[\mathrm{H}^+] - \log \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{BH}^+]} \cdot \frac{[\mathrm{BH}^+]}{[\mathrm{B}]} \\ &= -\log[\mathrm{H}^+] \\ &= pH \end{aligned}$$

よって、

$$H_0 = pH - \log \frac{[\mathrm{B}]C_{\mathrm{BH}^+}}{[\mathrm{BH}^+]C_{\mathrm{B}}}$$

この式を見れば、酸が濃くなればなるほど右の項が小さく (負に大きく) なり、全体の値が負になっていくことがわかるだろう。

II.1.3　ルイスの酸・塩基

電子対のやりとりによって、酸/塩基を考えるやり方。

ルイスの酸・塩基

- 酸 = 電子対の受容体[a]
- 塩基 = 電子対の供与体

[a] ブレンステッドは、電子対の受容体として H^+ のみを考えていたわけ。

この酸が金属イオンの場合、できた塩は錯塩になる。

- 例 1
  $\mathrm{H}^+ + \mathrm{NH_3} \longrightarrow \mathrm{NH_4}^+$
- 例 2
  $\mathrm{Ag}^+ + 2\mathrm{NH_3} \longrightarrow [\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+$
- 例 3
  $\mathrm{BF_3} + \mathrm{NH_3} \longrightarrow \mathrm{BF_3}{-}\mathrm{NH_3}$
  $\mathrm{BF_3}$ はオクテットに 2 つ足りず、$\mathrm{NH_3}$ は非共有電子対をひとつもっている。
- 例 4
  $\mathrm{CO_2} + \mathrm{OH}^- \longrightarrow \mathrm{HCO_3}^-$ [5]

いずれも、左がルイス酸で右がルイス塩基。
こんなのもある。

[5] このルイス構造式も書けるよね。

図 II.1: ブレンステッドの考え方

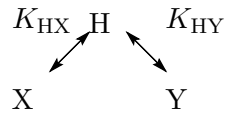
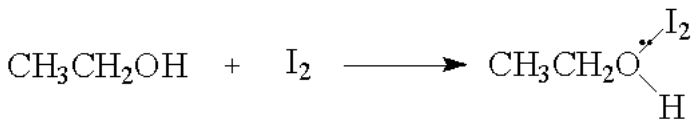


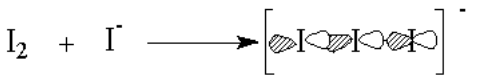
図 II.2: ルイスの考え方

- 例 5



エタノールにヨウ素を溶かすとこのような配位結合ができるから、色が (紫ではなく) 褐色に変わるのである。左 (エタノール) がルイス塩基、右 (ヨウ素) が酸。

- 例 6
ヨウ素を KI 水溶液に溶かしたときの反応。



この場合 $\mathrm{I_2}$ がルイス酸、$\mathrm{I^-}$ がルイス塩基。p 軌道を使った 3 中心 4 電子結合ができる。

II.1.4 酸・塩基の硬い/柔らかい (HSAB)

HSAB : Hard and Soft Acids and Bases
ブレンステッドの酸の強さ K_a は、塩基側に $\mathrm{H^+}$ を押しつける強さ =($\mathrm{H^+}$ を押しつけられる) 塩基の弱さ (図 II.1)。
ルイスの場合は $\mathrm{H^+}$ が、塩基 X と塩基 Y とそれぞれとの相性で比べて

$$K_{\mathrm{HX}} = \frac{[\mathrm{HX}]}{[\mathrm{H}][\mathrm{X}]}, K_{\mathrm{HY}} = \frac{[\mathrm{HY}]}{[\mathrm{H}][\mathrm{Y}]}$$

で考える[6](図 II.2)。ここまでは $\mathrm{H^+}$ という酸を中心に他の塩基を比較していればよかったが、酸がまちまちだと通用しない。

$$\mathrm{A{+}X} \overset{K_f}{\rightleftharpoons} \mathrm{AX}$$

なる錯形成反応を考えよう。この錯形成定数 $K_f = \dfrac{[\mathrm{AB}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$ が酸・塩基反応の親和性[7]を表現する値。K_f が大きければ大きいほど親和性が高い。
例えばハロゲンをとってきたとき、ある金属とハロゲンの相性を考えた場合、主に

[6] ブレンステッドの $K_a = \dfrac{K_{\mathrm{HY}}}{K_{\mathrm{HX}}}$ で $\mathrm{Y{=}OH^-}$ とすれば話が通じる。
[7] affinity

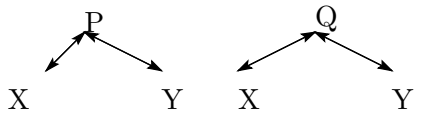


図 II.3: HSAB

(1) ハロゲンの原子番号が大きくなるほど親和性が低くなる酸 (クラス a とする)

(2) ハロゲンの原子番号が大きくなるほど親和性が高くなる酸 (クラス b とする)

がある (中間もあるけどな)。
すると、

クラス a	硬い酸	周期表で上に行くほど安定 (K_f 大)	アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属 (3d, 高い酸化数)、Ti^{4+},Co^{3+},Fe^{3+}、Al^{3+},H^+,BF_3
クラス b	柔らかい酸	周期表で下に行くほど安定 (K_f 大)	遷移金属 (4d,5d, 重い金属, 低い酸化数の金属)(Pt^{2+}, Pt^{4+}, Au^{3+}, Ag^+, Cu^+ etc,),I_2

さて、クラス a との錯形成の親和性を調べると、

クラス a との親和性

$$F \gg Cl > Br > I$$
$$O \gg S$$
$$N \gg P$$

そして、クラス b とこれらの親和性は、全て不等号が逆になる。

さて、今のところはハロゲンに固定していたが、「硬い酸」と親和性の高いのが「硬い塩基[8]」、逆もまた然り。表にすると (表 II.1) のようになる。
さて、

- 硬い同士の結合は r が近いほど結合が強くなる。→ 結合は イオン的
- 柔らかい同士の結合は r が大きいほど結合しやすい。これは分極率が大きくなると電子雲が歪みやすく、それによる電子雲のオーバーラップが大きくなることから結合力が強くなることに由来している。→ 結合は 共有結合的

硬い・柔らかいは相対的なものであり、中間的なものもあること、そして同一分類の中でも相対的な硬い・柔らかいがあることに注意しておきたい。
電子雲がぐにゃっとしてる感じで「柔らかい」とかイメージしておけばいいかしら。

[8] ハロゲンも硬い塩基。

II.2 酸化・還元反応

II.2.1 酸化数

酸化数の定義

化合物中の電子を各原子に (偏りを考えて) 割りあてた[a]とき、その原子が持つ電荷。

[a]あるルールに従って形式的に割り当てたということ!

この電子割り当てのルールは以下のようである。

電子割り当てのルール

(1) 単体中
原子の酸化数 $=0$

(2) イオン性物質中
単原子イオンの酸化数 $=$ イオンの電荷

(3) 既知構造の共有結合性物質
電気陰性度の大きい方へ、共有電子対を割り当てて、中性原子からの電荷の増減数から算出する。
同一元素の時は等分する。

(4) 未知構造の物質
よく現れる元素の酸化数に基づいて (H,F[a],O)、対象としている元素の酸化数を算出する。

[a]F は -1 で確定 (無敵の電気陰性度ゆえ)。O は大体 -2 だけれども変動する。H も大体 -1 だが変動する。

II.2.2 酸化剤・還元剤

さて、では酸化・還元反応のダイヤグラムを書いてみる。Ox が酸化剤、Red が還元剤[9]。それぞれ (左右) の半反応式は

表 II.1: 塩基と酸の硬さ・柔らかさ

	周期表のどちらが有利?	塩基	酸	結合
硬い	上	NH_3, NR_3(アミン), H_2O, R_2O, OH^-, F^-	Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}	イオン的
柔らかい	下	PR_3(トリアルキルホスフィン), R_2S(チオエーテル), S^{2-}, I^-	Cu^+, Pt^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Au^+	共有結合的

[9]レドックスフロー電池とか言うよね。

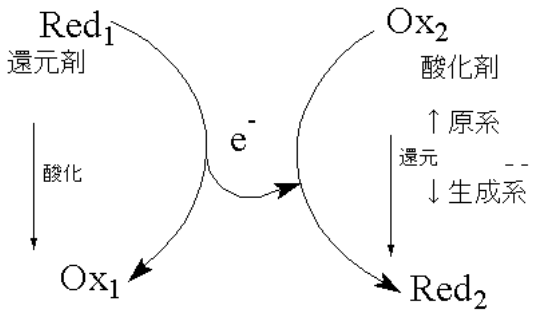


図 II.4: 酸化・還元反応のダイヤグラム

$\mathrm{Red}_1 \quad \longrightarrow \mathrm{Ox}_1 + \mathrm{e}^-$
$\mathrm{Ox}_2 + \mathrm{e}^- \quad \longrightarrow \mathrm{Red}_2$
となる。このそれぞれを「$\mathrm{Ox}_1/\mathrm{Red}_1$ 系」「$\mathrm{Ox}_2/\mathrm{Red}_2$ 系」[10]とかく (もちろん実際の物質を代入して書くんだよ)
酸化・還元反応は相手次第だから、酸化になるか還元になるか分からない。
だから、半反応は還元反応の方向でかく!。

例) $\mathrm{Zn}^{2+} + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Zn} \quad \cdots \mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}$ 系

II.2.3　酸化・還元電位 (標準電極電位)

さてさて、半反応式を組み合わせて反応式を作っていくときは今まで「イオン化傾向」を使っていた。でも落とし穴がある[11]。
正確に議論するために、標準酸化還元電位 (標準電極電位) を考えることにしよう。
熱力学において、自発反応が起こるためには
標準反応ギブスエネルギー$= \Delta G^{\ominus} = -RT\ln K < 0$ という条件が必要であった[12]。
さて、
$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{H}_2 \quad \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2} = 0$
を基準にして、他の反応のエネルギーを考え、電子をやりとりしたときの全体のギブスエネルギー差が負になるようにすればよい。

だが、熱エネルギーを測るのは煩瑣。そこで電気化学を持ち込む。

[10]順番を間違えないように。一般形は「Ox/Red 系」であるから注意。
[11]たとえばイオン化傾向だけ考えていると意外な、$2\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{Cu} \longrightarrow 2\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{Cu}^{2+}$
という反応が起こってしまうのだ (これは $\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Fe}^{2+}$ の $E^{\ominus}$ が大きいからである)。これは銅プリント基板のエッチングで使うよね。
[12]ここら辺は詳しくは (酸化還元電位とかも)、「化学平衡と反応」のノートにあるのでそちらを参照のこと。
標準状態は

圧力	1atm
温度	定めない (298K が多い)
pH	1
活量	1

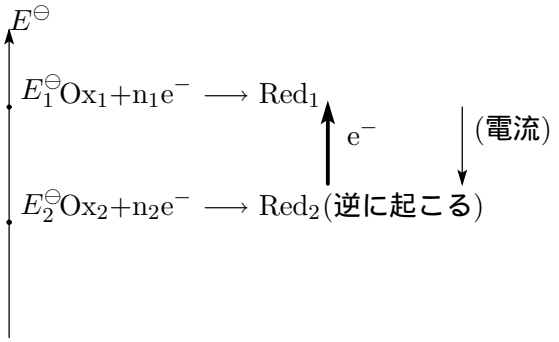


図 II.5: 標準酸化還元電位と反応

標準電極電位

$$\boxed{\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{Ox/Red}} = -nFE^{\ominus}}$$

$$\begin{cases} E^{\ominus} & \text{標準電極電位 (V)} \\ n & \text{電子数} \\ F & \text{ファラデー定数 (96480C/mol)} \end{cases}$$

酸化還元電位と反応の関係は (図 II.5) を参照してほしい。このとき、

$$\Delta G^{\ominus}_{all} = n_2 \Delta G^{\ominus}_1 - n_1 \Delta G^{\ominus}_2$$

※ 係数は電子数を合わせるためである。

$$\begin{aligned} &= -n_1 n_2 F E^{\ominus}_1 - (-n_1 n_2 F E^{\ominus}_2) \\ &= -n_1 n_2 F (E^{\ominus}_1 - E^{\ominus}_2) \end{aligned}$$

$E^{\ominus}_1 - E^{\ominus}_2 > 0$, すなわち $\Delta G^{\ominus}_{all} < 0$ であるから反応が起こるわけである。

電位は相対的なものであるから、基準とするのが
$2\mathrm{H^+(aq)}+2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2(g)} \quad E^{\ominus}_{\mathrm{H^+/H_2}} = 0$
なる 標準水素電極。
実際には標準電極を (図 II.7) のように (どちらかの電極に) つないで、G の電流が 0 になったところで電圧を決定する。

$\mathrm{Ox}+\mathrm{ne^-} \longrightarrow \mathrm{Red}$ のそれぞれの半反応について $E^{\ominus}_{\mathrm{Ox/Red}}$ を表にしたものを電気化学系列という。電気化学系列を利用すると先ほどのエッチング反応 (脚注参照) や、
$2\mathrm{Cu^+} \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{Cu},\ 2\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Fe} \longrightarrow 3\mathrm{Fe^{2+}}$ の反応が自発的に起こることを示せる。
最後に酸化剤・還元剤について整理しておく。(図 II.5) において
かなり上の方にあり、他のどんな物質がきてもおおかた酸化してしまうものを 酸化剤 ($E^{\ominus}$ が大きい)、かなり下の方にあり、他のどんな物質がきてもおおかた還元してしまう (酸化されてしまう)

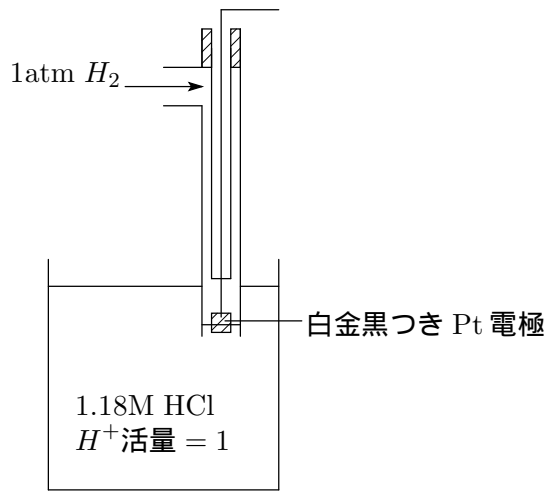


図 II.6: 標準水素電極 (SHE)

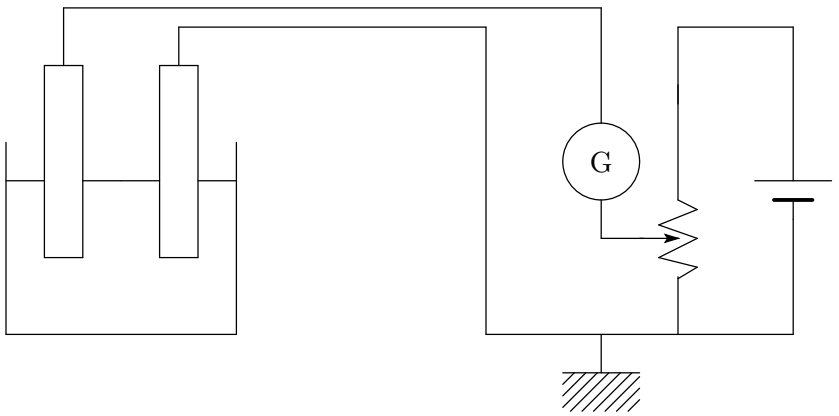


図 II.7: 起電力測定

ものを 還元剤 ($E^{\ominus}$ が小さい) という。真ん中の方の物質については case by case。
ちなみに、還元力の強さとフェルミ準位の高さの間には密接な関係がある。フェルミレベルが高ければ高いほど、電子を与えやすいわけだから、還元力が強くなる。

第III章　固体の構造

III.1　結晶と非晶質

項目	結晶	非晶質
原子配列 備考	周期的 空間格子、結晶格子	非周期的 ある原子の近傍は結晶に似ている。
秩序	長距離秩序	短距離秩序
状態変化 状態変化の連続性	一定温度、一定圧力で融解・凝固。 不連続的 (二相共存)	特定 の融解凝固点はない。 連続的
例	C, SiO_2, NaCl	ガラス (ケイ酸塩ガラス)

温度とモル体積の関係をグラフにすると (図 III.1) のようになる。図中の T_g をガラス転移点という。過熱融解後、結晶が並ばないまま急冷されれば[1]、粘性が高い過冷却液体がその動きを凍結した状態 = 非晶質 となるわけだ。

III.2　金属の構造 (細密充填構造)

同一種・同一サイズ・剛体という条件を満たす球を最密充填した構造は 2 種類。

項目	立方最密構造	六方最密構造
別名	面心立方格子 ccp (cubic closest packing) fcc (face-centered cublic)	hcp (hexagonal closest packing)
周期	下から A→ B→ C→ $\cdots$	下から A→ B→ $\cdots$
配位数 かたち	12 cuboctahedron (立方八面体)	12 anti cuboctahedron (ねじれ立方八面体)
例	Cu, Ag, Au, Ne, Ar	Be, Mg, Zn, Cd, Co, He

※ C という層は、A の乗る位置を 1 原子分回しただけ。 っていっても分からないか。資料集とか見よう。
※ ちなみに、B から C にいっても、A にいっても最密充填構造であることは変わらないんだよね。だから、理論的には上の 2 パターンだけとはいえないわけ。ただ現実にはないから無視。

[1] 物性による。ケイ酸塩などは普通非晶質になる。

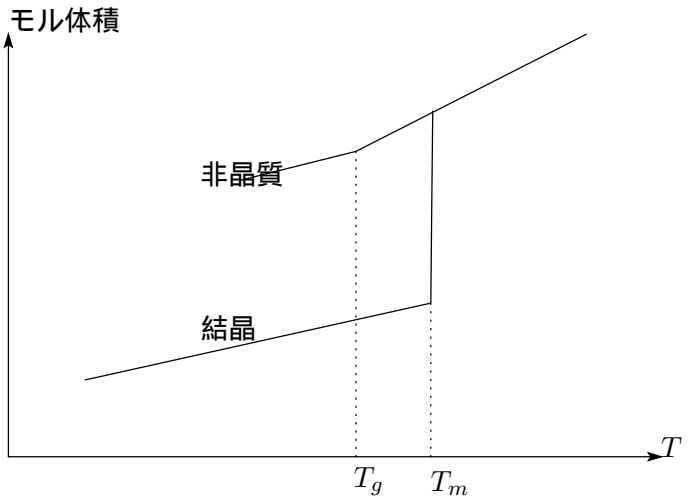


図 III.1: ガラス転移と結晶・非晶質

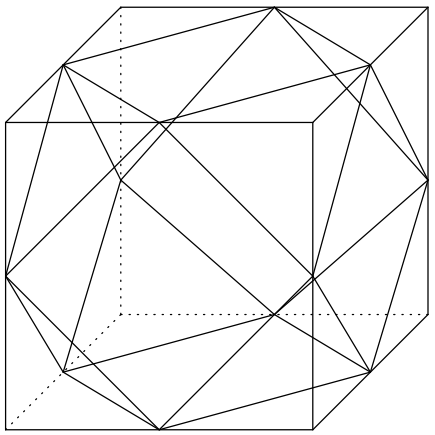
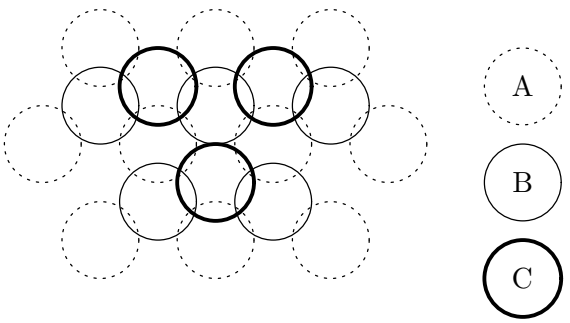


図 III.2: 立方八面体



※ 立方八面体は、立方体の各陵の中点を結んでつくる。(図 III.2) 参照[2]。

[2]あ、図がちょっとずれてるわ。ごめんね

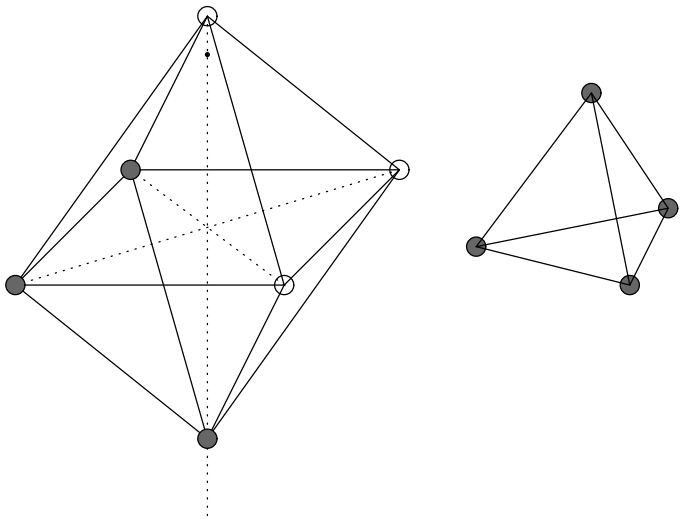


図 III.3: 八面体型空隙と四面体型空隙

空隙

結晶の空隙 (間隙・interstitial site) には二種類ある。
正八面体型空隙 (O-Site[3]) と正四面体型空隙 (T-site[4]) である。この二つは、外側についている原子が形成する形が正八面体か正四面体かが違う。八面体型空隙は正三角形型に並べた原子を互い違いに重ねた場合、四面体型は... ま、図 (III.3) をみて理解してほしい。
これが各充填構造のどこに位置しているのだろうか。

- 立方最密充填構造 (≡ 面心立方格子)

  $$(\text{頂点の数}) = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4(\text{個})$$

  (図 III.4) 参照

  - O-site
    体心の位置と陵央の位置にある。

    $$1 \times 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4(\text{個})$$

  - T-site
    (図 III.4 より明らかに、面心立方格子中の 8 つの小立方体の体心の位置。

    $$1 \times 8 = 8(\text{個})$$

  よって、立方最密充填構造の場合は T-site が O-site の個数の倍。

- 六方最密充填構造

  $$(\text{頂点})\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 1 \times 3 = 6(\text{個})$$

  立方最密充填構造と (小さいところでみれば) 重ね方はほとんど同じであることから、単位格子の原子数に対応して、O:6 個,T:12 個ではないかと予想できる。(図 III.5) より、

[3] Octahedral site
[4] Tetrahedral site

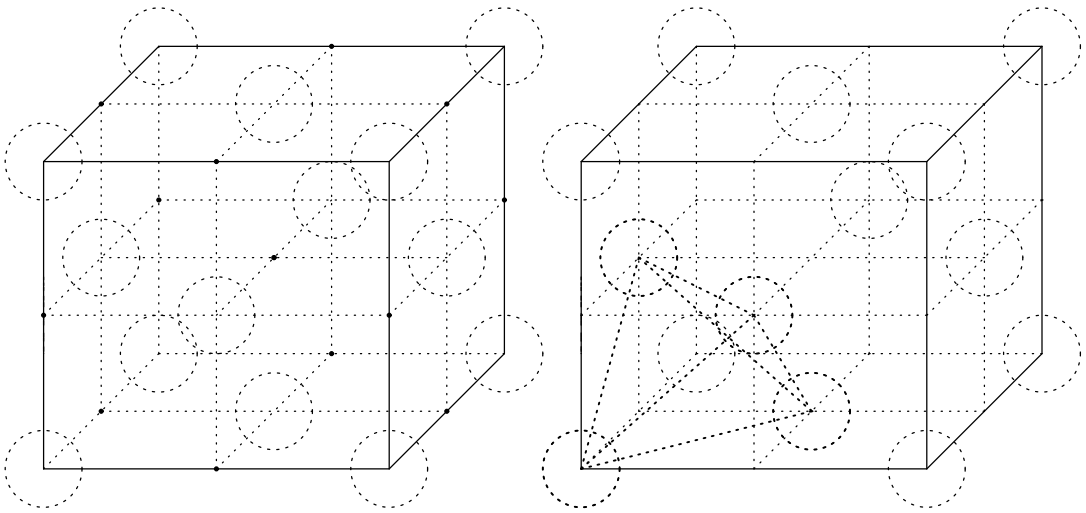


図 III.4: 立方最密構造における O-site,T-site

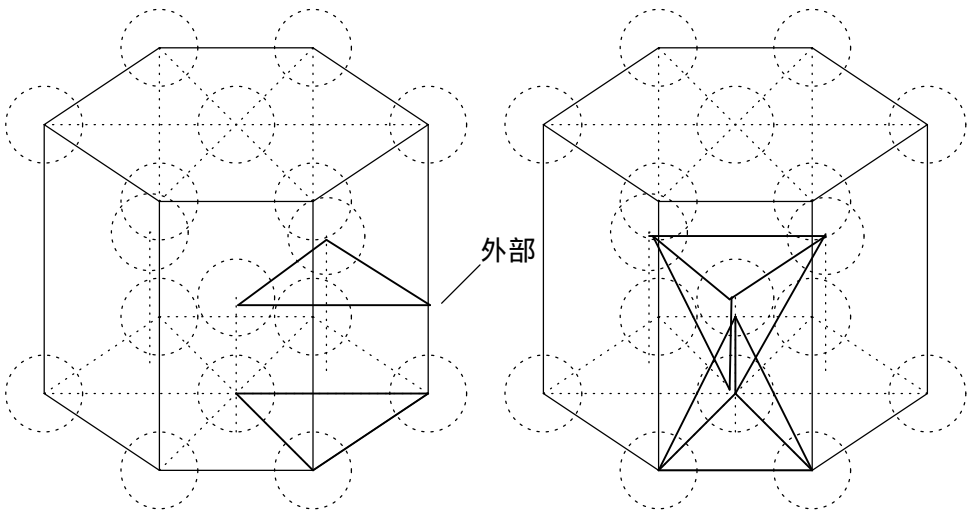


図 III.5: 六法最密構造における O-site,T-site

表 III.1: 結晶格子のまとめ

	配位数	配位多面体	空間充填率	方向性	備考
hcp,fcc	12	anti-cuboctahedron, cuboctahedron	74%	なし	金属結合・ファンデルワールス力
bcc	8	cube	68%		
sc	6	octahedron	52%		
ダイアモンド格子	4	tetrahedron	35%	あり	共有結合・sp^3 型

- O-site

$$\frac{1}{6}\times 12 + (\text{面央})\frac{1}{2}\times 2 + (\text{中})1\times 3 = 6$$

- T-site

$$1\times 3\times 2(\text{上下}) + 1(\text{真ん中のやつ})\times 2 + \frac{1}{3}(\text{外側の原子と})\times 6\times 2 = 12$$

となり、確かに予想と一致している。

III.3 その他の格子

体心立方格子 (body-centered cubic (bcc))

8 配位、配位多面体の形[5]は立方体。
ex.) Li, Na, K, Sr, Cs, Ba

単純立方格子 (simple cubic (sc))

ただの立方体。6 配位、配位多面体は正八面体。
ex.) $\alpha-$Mn

ダイアモンド格子

知ってるよね。面心立方格子の T-site の部分に原子を入れてやるとかける。4 配位、正四面体。
ex.) C, Si 他共有結合結晶

以上まとめて表にすると、(表 III.1) のようになる。

III.4 イオン結晶の構造

押さえるべき要点は以下のとおり。

[5]実際にひとつの原子をとって、外側に並んでいる原子を書いてみよう。

- カチオンとアニオンが列(なら)ぶ
- カチオンとアニオンでは大きさが違う。(普通アニオンが大きい。[6])
- 正負の交互配列

III.4.1　(アニオンが) 最密充填構造のとき

カチオンを O-site または T-site におく。

アニオン/カチオン	O-site (全部埋まる)	T-site (一つとばし)
ccp(fcc)	岩塩型 (NaCl)	閃亜鉛鉱型 (Zinc Blende)
hcp	ヒ化ニッケル型 (NiAs)	繊維亜鉛鉱型 (ウルツ鉱)

NaCl 型

アニオンは ccp(fcc) で、6 配位の正八面体 (が配位多面体になっている。以下同様)。
カチオンは O-site 全て。6 配位の正八面体。これはアニオンの配列を半周期分ある軸方向にずらしたのと一致。
→ 両方 fcc 配列。
単位格子内では各イオンともに 4 個。

閃亜鉛鉱型

アニオンは ccp(fcc) で、4 配位の正四面体。
カチオンは T-site 半分。4 配位の正四面体。fcc 配列。これもアニオンのイオンの配置を $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ ずらした場合である。
→ 両方同じ fcc 配列。
単位格子内では各イオンともに 4 個。

ヒ化ニッケル型

アニオンは hcp で、6 配位の三角柱 (trigonal prism)[7]。
カチオンは O-site 半分。6 配位の正八面体。
単位格子内では各イオンともに 6 個。

繊維亜鉛鉱型

アニオンは hcp で、4 配位正四面体。
カチオンは T-site 全部。4 配位[8]の正四面体。

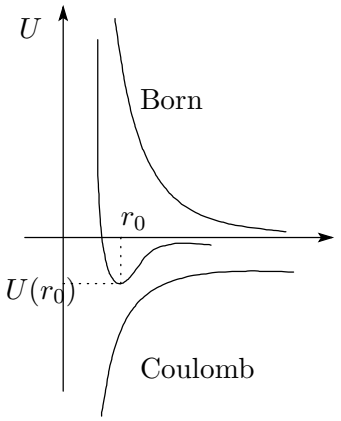
[6] 電子が外に広がっているから当たり前。
[7] 正八面体は三角形を上下に回転させて組み合わせた形であるが (先述)、回転させずに組み合わせれば三角柱になる。
[8]

$$\frac{1}{3} \times 6 + 1 \times 3 + 1 \times 1 = 6$$

単位格子内では各イオンともに 6 個。
ちなみに、hcp や fcc よりも、bcc の方がエントロピーが大きいので、低温では hcp や fcc, 高温では bcc が有利になる。

III.4.2 格子エネルギーの計算

イオン結合の格子エネルギーを計算してみよう。
格子エネルギー $U :=$ 大気圧下、0K で気相の無限遠イオンからイオン結晶 1mol を作るために必要なエネルギー。
ファンデルワールス結合のところでも述べたが、結晶形成の際には、引力と斥力を考えなければならない。引力とはクーロン引力、斥力とは電子軌道が近づく際にパウリの排他律に起因して生じる力である。



このつりあった位置で原子間距離は安定化する[9]。格子エネルギーは、

$$U = E_c(\text{クーロンエネルギー}) + E_r(\text{ボルン型反発エネルギー})$$

結晶の中には原子がたくさんあるので、このクーロンエネルギーを正しく書くのは大変そうである。そこで、結晶ごとに特有の「マデラング定数 (A)」を導入する。
たとえば、NaCl型 結晶 (fcc の組み合わせ) の場合は、Na(にあたる原子) について、

$$\begin{cases} \text{最寄りの Cl(にあたる原子)} \times 6 \text{ と距離 } r \\ \text{次に遠い Na} \times 12 \text{ と距離} \sqrt{2}r \\ \text{その次に遠い Cl} \times 8 \text{ と距離} \sqrt{3}r \\ \text{その次に遠い Na} \times 6 \text{ と距離 } 2r \end{cases}$$

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{6e^2}{r}(Z^+)(Z^-) + \frac{12e^2}{\sqrt{2}r}(Z^+)^2 + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r}(Z^+)(Z^-) + \frac{6e^2}{2r}(Z^+)^2 + \cdots \\ &= \frac{-e^2Z^2}{r}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \cdots\right) \\ &= \frac{-e^2Z^2}{r}A \end{aligned}$$

[9] このポテンシャルはバネ (調和振動子) のポテンシャルと似ている。

A は結晶構造に特有の値。たとえば NaCl 型では 1.747558, CsCl 型では 1.762670 といった感じである。
また、ボルン型反発エネルギーは $b\exp(-ar)$ と表す。

$$U = N_A\left(\frac{A(Z^+)(Z^-)e^2}{r} + b\exp(-ar)\right) \tag{III.1}$$

では上図の r_0 での U_{r_0} の値を求めよう。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0 = N_A\left(\frac{-A(Z^+)(Z^-)e^2}{r_0^2} - ab\exp(-ar_0)\right)$$

b についてとき、b を消去する。

$$b = \frac{-A(Z^+)(Z^-)e^2\exp(ar_0)}{{r_0}^2 a}$$

これを (III.1) に代入して、

$$U_{r_0} = \frac{AN_A(Z^+)(Z^-)e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{r_0 a}\right)$$

NaCl の場合なら、マデラング定数は先ほど言ったとおり、$Z^+ = 1, Z^- = -1, a = 2.90\times10^8\mathrm{cm}^{-1}, r_0 = 2.814\text{Å}, U_{r_0} = -756.6\mathrm{kJ/mol}$

第IV章　錯体化学 (Coordination Chemistry)

重要タームは遷移金属元素→ d 軌道→配位結合、ルイス酸・塩基とか。
錯体 :=「原子 A に他原子 B または原子団 C が結合したもので、B と C の和が A の古典的 (化学量論的) 原子価よりも大きいもの」

IV.1　遷移金属元素 (transition metal) がらみの話題色々

錯体形成に重要に関わってくるのは d 軌道[1]。例えば 3d 軌道で考えてみよう。

元素	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	0	0	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

枠で囲んだ、d 軌道の殻に半充填・全部充填された状態が安定。
s 軌道のみならず d 軌道にも入る理由は、(図 IV.1) から自明である。では 3d 軌道だけに入らないのはなぜだろうか。これは、**4s** 軌道は広がりが大きく、**3d** 軌道は広がりが小さいため、

	電子間反発	遮蔽効果
4s	小	小
3d	大	大

のようになるので、電子間反発が少ない 4s 軌道にも電子が入った方が全体として安定するからである。
では イオンになるとき 4s 軌道から電子が引き抜かれる のはなぜだろうか[2]。

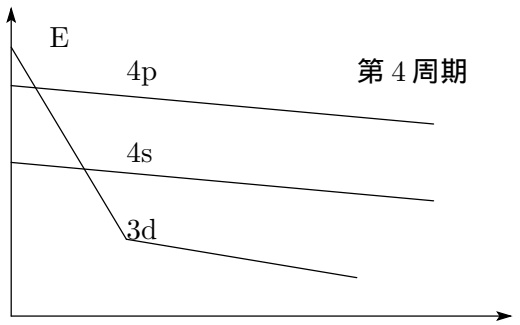


図 IV.1: 3d, 4s, 4p の軌道エネルギー

[1] 遷移金属は最外殻が d 軌道だよね

[2] なぜ 3d ではないのかという疑問は、3d 軌道の方が安定しているからイオンを引き抜きにくいにしても、4s 軌道は軌道内の電子間反発が少ないため 4s 軌道を温存して 3d 軌道から電子を抜いた方が安定なのではないかという議論から出てくる。

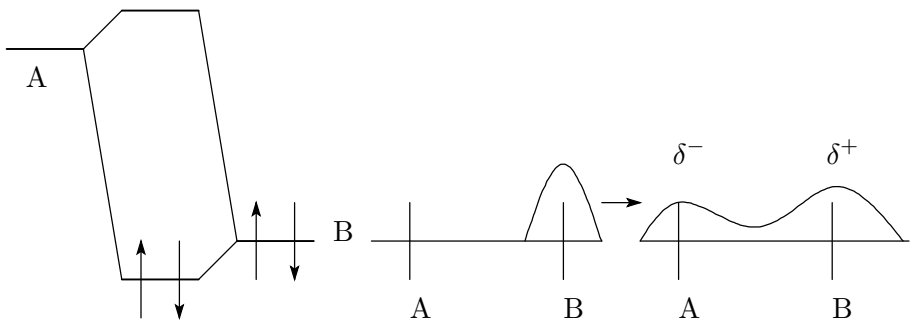


図 IV.2: 配位結合のイオン結合性と共有結合性

これは、金属がイオンになって核外電子数が減ると遮蔽効果が減り、有効核電荷が上がる、すなわち、3d 軌道のエネルギーがより安定する ため、3d 軌道から電子を抜いて 4s 軌道を温存する利得がなくなるからである。
原子番号が増えると、d 軌道の電子が増えるので遮蔽効果は大きくなる。このときの有効核電荷の増加度は p 軌道に電子が入りながら原子番号が増えていくときと比べて小さい (遮蔽効果が大きいため)。これにも d 軌道の遮蔽効果が大きいことが現れている。

IV.2　配位結合

配位結合 := 非共有電子対 (lone pair) を片方の原子 (供与原子 (ドナー)) が (受容原子 (アクセプター) に) 供与することで形成される結合。
供与原子はルイス塩基 (錯体形成の場合は配位子[3]に相当)、受容原子はルイス酸 (錯体形成の場合は金属イオンに相当)。
錯体形成時に、配位結合の数は複数可能。3d 遷移金属の場合は 6 以下。4d, 5d の場合は 6 以上もあり得る。
(図 IV.2) を見てほしい。A という金属原子の LUMO に B という配位子の HOMO が結合したとすると、B の電子が A のところにも渡ってきて、A は多少 − の電荷を帯びる。すなわち、A の正電荷が幾分下がったぶん、錯体全体に散らばったと考えることが出来、B にとっては電子反発を和らげる効果が働いたともいえる。[4]

3d 軌道と 4d 軌道のサイズの差に比べ、4d 軌道と 5d 軌道の差は少ない。これはランタノイド収縮のため。
酸化数が大きいイオンも、同じ酸化数なら 3d 軌道より 4d, 5d 軌道の方が安定[5]。これは、小さいエリアに正電荷が閉じこめられている 3d 軌道の正電荷反発が、エリアの広い 4d, 5d よりも大きく不安定だから説明できる。

[3]以下 ligand(配位子の意味) とかくことがある。
[4]CO が Fe に配位するときには、Fe の 3d 軌道の電子が CO の π^* 軌道と相互作用することによる安定化も加わるらしい ($Fe(CO)_5$ など)。このような金属を π 酸と呼ぶ。
[5]例えば、6 価のイオンについて考えれば、6 価クロムは強い酸化剤となるほど反応性が強いが、6 価タングステンは、鉱物として自然界に存在するほど安定している。

ルイスの酸・塩基の硬い・軟らかい　以前考えた HSAB を使う。

- 周期表の左右で分けて、

  前周期遷移金属元素 (early transition metal)
  後周期遷移金属元素 (later transition metal)

  とすると、次のような関係が分かる。

周期	硬さ・軟らかさ	配位子
前周期	硬い	O^{2-}, F^-
後周期	軟らかい	S^{2-}, I^-

- 周期表の上下で分けて、

3d	硬い
4d	↓
5d	軟らかい

IV.2.1 配位子

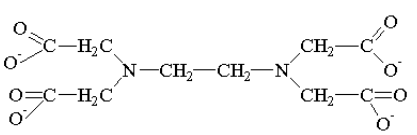
- 陽イオン　稀 ($:NH_2NH_3^+$)
- 中性分子　H_2O, NH_3 など
- 陰イオン　Cl^-, OH^-, F^-, Br^- など。

配位子を配位原子の数によって分類すると (実際に金属イオン (原子) に配位する原子) によって分類すると、

1 個　単座配位子　　H_2O, NH_3, Cl^-, OH^-, $\cdots$
2 個　二座配位子　エチレンジアミン ($H_2\ddot{N}$-CH_2-CH_2-$\ddot{N}H_2$)
3 個　三座配位子
複数　多座配位子

このうち、多座配位子が ひとつの金属 に配位するとき、キレート配位子[6]という。キレート剤として重要なものとしては先ほどのエチレンジアミン、acac(アセチルアセトナト[7])、tmen(N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン[8])、ジメチルグリオキシム[9]、1,10-フェナントロリンなどがある。まあ、大体は基礎実験の教科書に書いてあるけど。これらの錯体ができるとき、H^+ を放出することが多いので注意。結局キレート形成によってエントロピーが増大してしまい、これによって安定になる。

[6] カニのはさみのこと。
[7] 2,4-ペンタジオン
[8] エチレンジアミンの誘導体。エチレンジアミンテトラアセタト (エチレンジアミン四酢酸: edta) とかもエチレンジアミン誘導体のキレート剤だよね。



エチレンジアミン四酢酸の場合はさらに、COO^- の O^- のもつ非共有電子対までが配位子となるので 6 配位。
[9] 配位は次の通り。

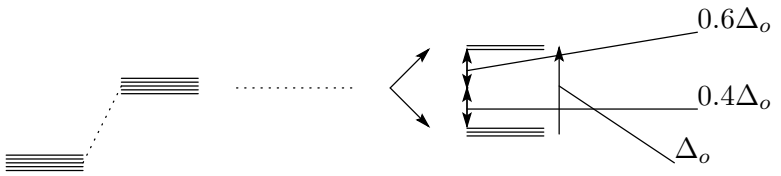


図 IV.3: d 軌道の分裂

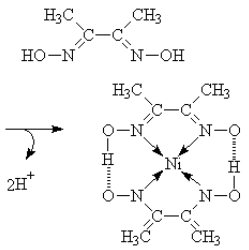
IV.3　金属錯体の形と電子構造 (d 軌道分裂)

IV.3.1　d 軌道分裂と LFSE ~ クーロン反発から d 軌道分裂を考える

d 軌道は五重に縮退している。
仮想的に球対称に配位子のローンペアが接近してきた場合は全体のエネルギーが一様に上がる (重心も上がる)。正八面体型の対称場で (x,y,z 軸の正負 6 方向から近づいてきたとき) ローンペアが接近してきた場合は重心は球対称の場合と同じまま、2 つ (P_g: $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) と 3 つ (t_{2g}: d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) に分裂する ((図 IV.3) 参照)。では、なぜ 2 つと 3 つに分裂したのだろうか。これは、$\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 軌道は z 軸と、d_{z^2} 軌道は x, y 軌道ともろに向き合うため、そちらから電子が近づいてきたときの不安定化が大きいのである。その他の軌道は、軸と 45° の角度を持っているせいで不安定化の度合いが小さい[10]。さて、(図 IV.3) にかいてある Δ_o は配位子場分裂または結晶場分裂という[11]。図では重心から $0.6\Delta_o$, $0.4\Delta_o$ 変わっているけど、まあ比例配分ってやつだわ。
さて、$[\mathrm{Cr(NH_3)_6}]^{3+}$, Cr^{3+}, d^3(d 軌道電子が 3 つ) のときなどは t_{2g} に 3 つ電子が入るから、

$$(-0.4\Delta_o) \times 3 = -1.2\Delta_o$$

だけ電子のエネルギーは (重心より) 安定化する。この安定化エネルギーを結晶場安定化エネルギー (Crystal Field Stabilization Energy) (CFSE) または配位子場安定化エネルギー (Ligand Field Stabilization Energy) (LFSE) という。
さて、d 電子と LFSE の関係をグラフにすると、(図 IV.4) のようになる。d^5, d^{10} の場合はちょうど分裂した全ての d 軌道に電子が入ってしまうのでエネルギー安定化の利得がなくなる。
遷移金属の水和エネルギーの大体の値をグラフにしたのが (図 IV.5) である。点線は (典型金属の)Ca^{2+}, Zn^{2+} の値から直線的に結んだ水和エネルギーの値。なぜ二つの山ができるかどうかは (図 IV.4) の LFSE の値を足したグラフを考えれば説明する必要もないだろう[12]。



H^+ を放出した後、できた錯体は中性で安定してしまうので沈澱。

[10] 基底状態と比べりゃ分かるよな。安定化したわけではないよ。それほどまで不安定にはならなかっただけ。

[11] Δ_o (デルタ・オー) である。Octahedral だから o がついてるのね。

[12] 配位子が配位して... という話にいきなり水和エネルギーが出てきたのは、遷移金属に $\mathrm{H_2O}$ が配位するからだよね。

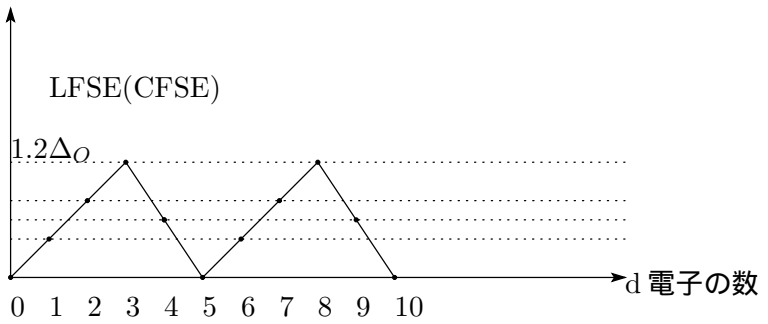


図 IV.4: d 電子と LFSE

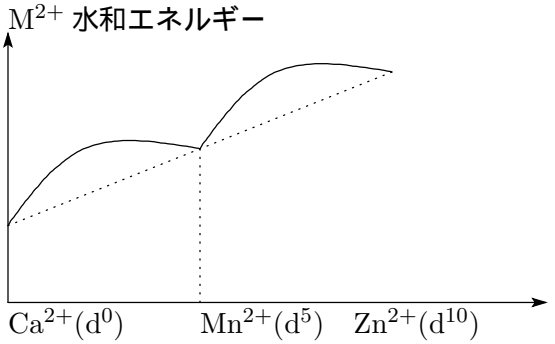


図 IV.5: 水和エネルギーと LFSE の影響

IV.3.2 結晶場と配位子場

以上では、クーロン相互作用だけで d 軌道分裂を考えた。しかし、他の考え方もある。これをあとで述べる。

- 結晶場
  静電的な結合 (イオン結合的) を考えるときに使う。単純にクーロン相互作用だけで結論したもの。

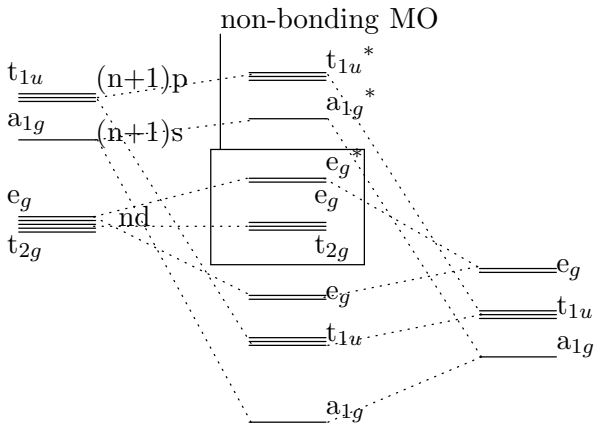
- 配位子場
  共有結合を考えるときに使う。単純に軌道相互作用だけで結論したもの。

実際はこの二つがで考えたモデルの中間の状態をとる。

IV.3.3 軌道相互作用から d 軌道分裂を考える

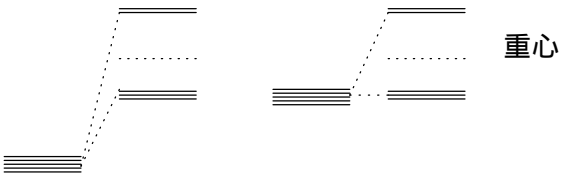
(図 IV.6) をみてほしい。ここからも LUMO の e_g と t_{2g} のエネルギーが分裂するのが説明できる。ただ、この理論だと金属 d 軌道の t_{2g} と等方的な軌道が存在しないから、t_{2g} のエネルギーがそのまま分裂後の軌道のエネルギーと等しくなる。

以上をまとめてみよう。エネルギー状態は (図 IV.7) のようになっている。ただ、先ほどもかいたとおり実際の物質のエネルギー状態は両者の中間になる (物質によってエネルギーがどちらよりになるかは違う)。



M(金属)　　錯体 ML_6　　L(配位子)$\times$ 6

図 IV.6: 金属・配位子の軌道とその相互作用 (正八面体)



結晶場分裂　　配位子場分裂

図 IV.7: 結晶場と配位場

※ $2+3$ に分裂するという現象は幾何学的な形による。

例えば正四面体型の場合は (図 IV.8) のようになる (配位子場分裂をさっきと同じように考えると (図 IV.9) のようになる[13])。

ただ、正八面体の場合の Δ_o と比べて

$$\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_o$$

程度で分裂幅は小さい。

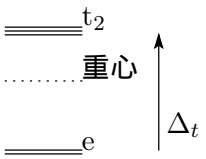


図 IV.8: 正四面体型の場合の d-d 遷移

[13]空間的に t_2 の軌道は相互作用して三つに分裂している。どうして三つのエネルギー状態になったのか考えてみよう。

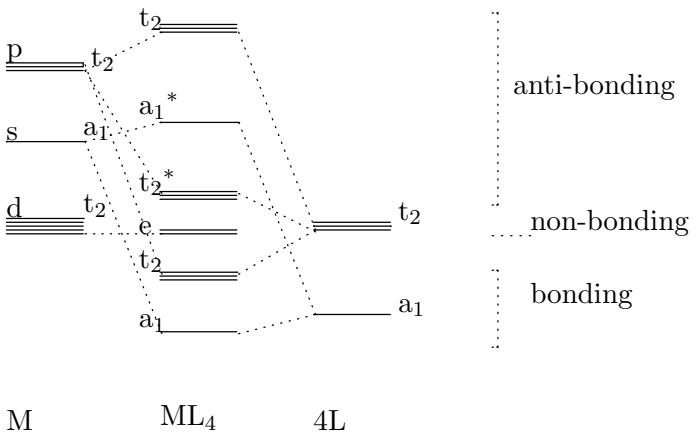
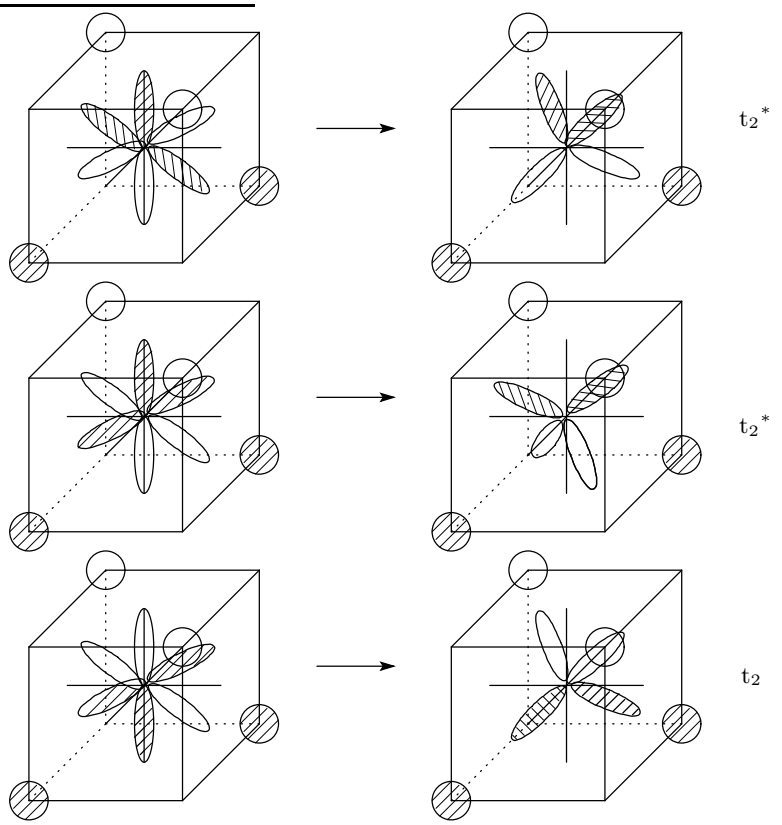


図 IV.9: 分子軌道論と配位子場分裂 (正四面体配位の場合)



d 軌道 (d_{yz}, d_{zx}, d_{xy})・p 軌道・配位子の空間的配置は (正四面体配位のとき) 上の 3 通りに分けられる (配位子の位相と d・p 軌道の位相... d 軌道をひとつとれば p 軌道は残りの軸方向しかないからここでの任意性はない... が上から順に「xyz 全方向反転 $\rightarrow$ 1 つの軸方向のみ反転 $\rightarrow$ 位相がひとしい」の 3 通り)。このとき d・p 軌道を合成した形が右側に描いてある。

- 一番上の図では、配位子と d・p 軌道が位相が逆で向き合っているからエネルギーは最高。
- 真ん中の図では位相は逆でも配位子と d・p 軌道は正面で向き合っていないからエネルギーは中くらい。
- 一番下の図では、配位子と d・p 軌道の位相が同じで向き合っているからエネルギーは最低。

ということで説明できているかな。

IV.4　配位子場理論と物性

この配位子場分裂を、いくつかの観点からみてみよう。

- 配位子
  配位子は当然、配位子場の強弱 (配位子場分裂の大小) に影響する。強い配位子場を与える順に配位子を並べた系列を分光化学系列という。

分光化学系列

$CO, CN^- > phen^a > NO_2{}^- > o\text{-}phen > dipy^b > en^c > NH_3 > NCS^{-\,d} > H_2O > F^- > RCO_2{}^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$

この順列は、配位子が配位する金属を固定したときにだいたい成り立つ。別々の金属ではだめ。固定しないとだめ。

[a] 1,10-フェナントロリン
[b] ジピリジン
[c] エチレンジアミン
[d] チオシアン酸イオン

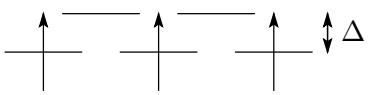
上の図はだいたいのイメージでいうと
$\boxed{\text{C 系} > \text{N 系} > \text{O 系} > \text{ハロゲン系}}$
という感じ。

- 金属
  d 軌道がより外へと広がっている方が配位子と強く相互作用できるから、
  $\boxed{3d < 4d < 5d}$
  の順で配位子場分裂が大きい。
  ※ ちなみに、4d と 5d はランタノイド収縮があるから 3d と 4d の差に比べて配位子場分裂の大きさの差が小さい。

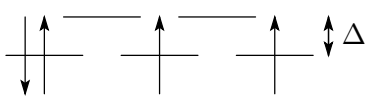
- 酸化数
  $\boxed{M^{II} < M^{III}}$
  配位子がたくさん電子を供与した方が配位子との相互作用は強くなる[14]。

IV.4.1　配位子場分裂の大きさと電子配置

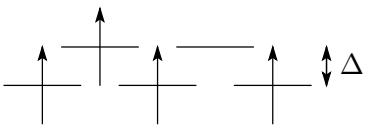
配位子場分裂 Δ と電子間反発　Δ が 小さいとき、



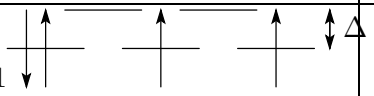
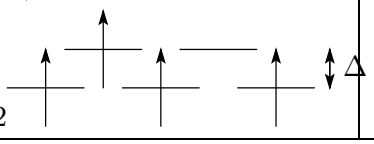
の次に電子が入るとしたら

(1)


[14] イオン半径の大小と配位子分裂の大小はだいたい 逆 。
イオン半径が小さいほど配位子は近くまでくるから相互作用が大きくなるためだ。
酸化数が大きい → イオン半径が小さい → 配位子場分裂が大きい
ということか?(本当?)

(2) 

のどっちになるのかが問題。Δ が十分に大きければ 1 のようになるのが当然だが、しかし 1 における電子間反発によるエネルギー上昇が (以下これをスピン対形成エネルギー P と呼ぶ)2 に電子が入るときのエネルギー上昇よりも 小さければ2 はあり得る。
つまり、

Δ の大小	電子配置	状態
P< Δ(Δ 大)	1 	low spin configuration 低スピン電子配置
P> Δ(Δ 小)	2 	high spin configuration 高スピン電子配置

※ スピン状態は磁性と不対電子の有無の関係から分かる。

IV.5 錯体の反応

(1) 配位子の置換反応
ルイスの酸・塩基、K_f, HSAB など、今までやったことを考えよ。慣習的に、置換活性/置換不活性は 0.1mol/l at 25 ℃で反応の半減期が 1 分を切るか否か で区別する。

活性/不活性	経験的な性質	例
置換活性 (labile)	e_g に電子が入っている, d^0 ~ d^2	$[Cu(H_2O)_4]^{2+} \xrightarrow{NH_3} [Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}(d^8)$, $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}(d^5, {t_{2g}}^3, {e_g}^2)$, $[V(phen)_3]^{3+}(d^2)$
置換不活性 (inert)	d^4, d^5, d^6 の low spin, d^3 の M^{III} 以上	$[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow{Cl^-} [Cr^{III}Cl(H_2O)_5]^{2+} \longrightarrow [Cr^{III}Cl_2(H_2O)_4)]^+$(緑 色), $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$(d^5 の low spin), $[Co^{III}(NO_3)_6]^{3-}$

(2) (錯体の) 酸化・還元反応
金属間の電子移動。配位子の影響で酸化還元電位が変わるのだが、ここは授業で扱っている時間がなかった。

第Ⅴ章　各論

各論についてはメモ程度。これからも必要に応じて追加していきます。

V.1　水素

- 同位体は 3 つ。

$$\begin{cases} \mathrm{H} & 99.984\% \\ \mathrm{D}(^2\mathrm{H}) & 0.010156\% \\ \mathrm{T}(^3\mathrm{H}) & 10^{-18}\% \end{cases}$$

  D はトレーサーなど、T は原子力関係の研究などでよく使われる。

- 核スピン(電子のスピンではない。原子核のスピンである) を持っていることが重要。磁場中に入れると、核スピンのせいでゼーマン分裂が起こり、エネルギーがずれる。ラジオ波をあてて検出。→核磁気共鳴スペクトル (**NMR**)[1]。[2]核スピンは平行のもの (オルト) と、反平行のもの (パラ) がある。

- 代表的な反応
  いっぱいある。

$$\mathrm{H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX}$$

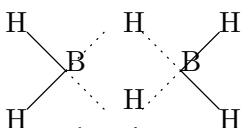
  とか。

- 水素の四つの結合様式)

  (1) イオン結合。$\mathrm{H_3O^+, ClO_4^-, Na^+H^-}$ など。

  (2) 共有結合。

  (3) 電子欠損型結合。



  この真ん中の H は、三中心結合 (バナナ型結合) といわれる。

  (4) 水素結合

[1]医療用は MRI という。
[2]水素以外に ^{13}C も核スピンを持つ。

表 V.1: 希ガスの半径とイオン化エネルギー

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
半径 (Å)	0.93	1.12	1.54	1.69	1.90	2.2
イオン化エネルギー (kJ)	24.58	21.56	15.76	14.0	12.13	10.75

- 水素吸蔵合金
  燃料電池用の水素を貯蔵するために使う。

V.2　希ガス

半径とイオン化エネルギーについては (表 V.1) 参照。
決して反応しないわけではない。

$$6XeF_4 + 2H_2O \longrightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF$$

V.3　アルカリ金属

- 物性
  - 1 つ電子を出して M^+ になる。
  - 光照射によって容易に電子を放出する (cf. セシウム光電管)。
    フェルミエネルギーが高く、真空レベルとの間隔が狭い。
  - 第二イオン化電位は高い。
  - 比重が小さい、沸点が低い、やわらかい。
  - イオン性塩を作る。
- 反応
  - 酸素と

    $$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$$
    $$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$$
    $$K + O_2 \longrightarrow KO_2$$

    原子番号が大きいほど、過酸化物が安定になる。
  - 水素と

    $$2M + H_2 \longrightarrow 2MH$$

  - クラウンエーテルと
    クラウンエーテルは、それぞれ (だいたい) 選択的にアルカリ金属を取り込む。まあ、知ってるよね。

対角線の関係

元素は、周期律表で一つ右下にある元素とは性質が似ている。これは、周期律表で右に行くと原子半径が小さくなり、一つ下に下りると原子半径が大きくなることから、一つ右下にある元素とは (原子やイオンの) 大きさが大体近くなっているからである。Li と Mg, Be と Al, Na と Ca, B と Si とか。

V.4 アルカリ土類金属

アルカリ土類金属のバンドは p 軌道が分裂してできたバンドと重なる。だから、フェルミエネルギーの上に空きの準位が存在して金属となる。

- 物性
  - 第一、二イオン化電位は小さい。
  - 軽金属、陽性
  - 水酸化物は強塩基。
  - $CaCl_2$ は水に対する溶解度が大きい[3]。
- 反応
  - アセチレン発生

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

CaC_2:カルシウムカーバイド。

V.5 13 族

B は SP^2 で共有結合を作りやすく、他と少し違う性質。
In や Tl などは、一価イオンになりやすい。
Al は軽くて丈夫、酸化膜が張った状態で非常に安定。cf.) 不動態
ボーキサイトを電気分解して云々はまあ、いいでしょう[4]。
宝石の母材。Cr や Fe などの不純物を混入することで、光のエネルギー程度で励起できるようになり、色がつく。
Al,Ga,In は 15 族 (As, Sb, N) と反応して III-V 族化合物半導体をつくる。GaAs[5], GaN[6]など。Zinc blende (閃亜鉛鉱)、ウルツ鉱型の構造などをしている。

[3] 不凍液などとして使われる。
[4] 氷晶石とか覚えてる?
[5] レーザー, LED, 高周波アンプなどに使う。スピードが非常に速いことから。
[6] 青色 LED, 青色レーザーなどに使う。

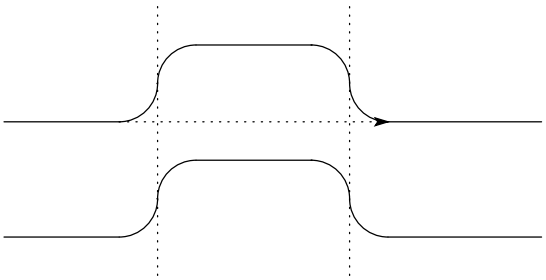


図 V.1: PN 接合 (トランジスタのモデル)

V.6　14 族

$$\begin{cases} \text{C, Si, Ge} & \text{共有結合性} \\ \text{Sn, Pb} & \text{金属性} \end{cases}$$

... 原子間距離が遠くなるほど、共有結合性は弱くなっていく。→ バンドギャップが小さくなって金属性をもっていく。

- C
  C の同素体: ダイヤモンド (sp^3), グラファイト (sp^2), $C_{60}(sp^3)$, カーボンナノチューブ
- Si
  製造

  $$SiO_2 + 2C \longrightarrow 2CO + Si$$
  $$Si + 3HCl \longrightarrow SiHCl_3 + H_2$$
  $$SiHCl_3 + H_2 \longrightarrow Si + 3HCl$$

  このシリコンをチョラルクスキー法によって単結晶化[7]。
  半導体は、伝導帯と価電子帯の間にあるフェルミ準位を、不純物の混入によって上げ下げできるところがポイント。
  太陽電池: 化学ポテンシャルの高低のある半導体を接合し、接合面で光によって生じた正孔?が起電力に。逆は LED。トランジスタの場合はバンドギャップがあっていけない部分の伝導帯のエネルギーを下げる (図 V.1) ことでスイッチングしている (詳しくは物性論を参照)。
- Ge
  バンドギャップが狭い。→熱で誤動作しやすいが、感度は高い。

V.7　15 族

- N_2
  反応性が低く安定。窒素固定は重要。ハロゲン化物としては NX_3(フッ化物などはクリーニングにつかったり)。窒素酸化物も重要。

[7] 引き上げて単結晶を作る、例の有名な製法。

V.8 16 族

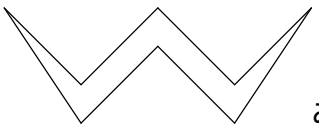
電気的に陰性。

- 酸素
  常磁性、オゾン (酸素中で無声放電)[8]、。
  オキソ酸

$$\mathrm{M-OH} \longrightarrow \mathrm{MO^- + H^+}$$

例)$\mathrm{BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, S_2O_4^{2-}, ClO_4^-, BrO_3^-}$

- 硫黄

普段は $\mathrm{S_8}$ の状態で存在。  みたいな形かな。
ハロゲン化物は、$\mathrm{S_2X_2, SX_2, SX_4, SX_6 etc.}$

V.9 17 族

電気的に陰性、$\mathrm{X^-}$ イオンを作り、$\mathrm{X_2}$ の形をとる。

$$\mathrm{CaF_2} \xrightarrow{\mathrm{H_2SO_4}} \mathrm{HF} \xrightarrow{\text{電気分解}} \mathrm{F_2}$$

$$\mathrm{NaCl + H_2O} \longrightarrow \mathrm{Na^+ + OH^-} + \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2}$$

水素化物... は省略。
ハロゲン間化合: ClF, $\mathrm{ClF_3}$, $\mathrm{IF_5}$, $\mathrm{IF_7}$(中心に I, 平面上に F, 上下に二つ F) など。
オキソ酸: $HClO$(次亜塩素酸) $< HClO_2$(亜塩素酸) $< HClO_3$(塩素酸) $< HClO_4$(過塩素酸)

V.10 d ブロック元素

(1) 単体は金属。

(I) 展性・延性

(II) 熱・電気伝導

(III) 金属光沢

(2) 常磁性化合物が多い[9]。

(3) 錯体を作る。

(4) 多くの酸化数を持つ。

[8] コピー機は、紙に紫外線を当てて白黒を読みとっているので、酸素が解離してオゾンが発生する。
[9] 強磁性とは違うぞ

V.10.1　イオン化傾向

Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, La (常温で水と反応)/ Mg, Be, Al ,Zn, Cr, Fe (水蒸気と反応)/ Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (HCl と反応)/(H) Cu, Hg, Ag, Pd, (HNO_3 と反応)/ Pt, Au (王水と反応)[10]
第二系列と第三系列は性質が近い (ランタノイド収縮のためである[11])。

V.10.2　合金

青銅 (Cu, Sn), 王道 (Cu, Zn), 洋銀 (Cu, Ni, Zn), ジュラルミン (Cu, Mn, Mg, Al), ステンレス (Fe, Cr, Ni), ニクロム (Ni, Cr, Fe, Mn)

V.11　f ブロック元素

ランタノイド・アクチノイドそれぞれ、性質が似ている。

V.11.1　共通点

- 多くは常磁性[12]。

V.11.2　ランタノイド (57 La - 71 Lu)

- 4f 電子。これは化学反応に 使われない(広がりが最外殻の 6s に比べて小さいから)。
- ランタノイド収縮
  4f 電子の遮閉性が弱いことから、外殻の電子が原子核に強く引きつけられる。遷移金属の 4d/5d の性質が近いのはこのため。
- ブラウン管 (赤: Eu(III)) などに使われる。f-f 電子遷移の際、赤の色域にスペクトルのピークが現れるため。
- 蛍光灯にも使われる。Eu(III):赤, Tb(III):緑, Ce(III):緑。これも f-f 遷移。
- 磁石 ($Sm_2Co_{17}, Nd_2Fe_{14}B$(ネオマックス))
- 水素吸蔵合金 ($LaNi_5$)
- 高屈折率ガラス (La_2O_3 など)

[10] フェルミレベルが低い→イオン化傾向が低い。フェルミレベルが高い→電子を与えやすく、イオン化傾向が大きい。
[11] chno01.TeX 参照のこと。
[12] 磁場をかけたあと、帯磁にヒステリシスがある (ブルーバックスの磁石の本あたりに易しい解説があったはず)。

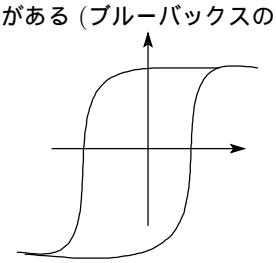


表 V.2: ランタノイドの電子配置

	電子配置	3 価陽イオン	酸化数	イオン半径
La 57	$[Xe]5d^16s^2$	[Xe]	+3	107.7
Ce 58	$[Xe]4f^15d^16s^2$	[Xe] $4f^1$	+2,+3,+4	103.4
Pr 59	$[Xe]4f^35d^16s^2$	$[Xe]4f^2$	+3,+4	101.3
Nd 60	$[Xe]4f^45d^16s^2$	$[Xe]4f^3$	+2,+3,+4	99.5
Pm 61	$[Xe]4f^55d^16s^2$	$[Xe]4f^4$	+3	97.9
Sm 62	$[Xe]4f^65d^16s^2$	$[Xe]4f^5$	+2,+3	96.4
Eu 63	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^6$	+2,+3	96.4
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Yb 70	$[Xe]4f^{13}5d^1\ 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	+2,+3	85.8
Lu 71	$[Xe]4f^{14}5d^1\ 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	+3	84.8

- 酸化触媒 ($La_{1-x}Sr_xCoO_3$)

電子配置は (表 V.2) のようになっている。実際にランタノイド収縮で徐々にイオン半径が小さくなってくる様子などを見て取ることができるだろうか。

V.11.3 アクチノイド (89 Ac - 103 Lr)

5f 電子。これは化学反応に 使われ、多彩な結合をする。

第VI章　昨年のテスト問題(松下教官)

持ち込み不可、筆記具のみ。
携帯電話、PHS 等通信機器は電源を切り、机上には置かないこと。
答案用紙:両面用 1 枚使用のこと。解答スペースをあらかじめよく考えて解答すること。
解答の順序は問わないが、どの問題の解答であるか明確に示していなければならない。
“説明しなさい” とあるのは 2 ~ 5 行程度で、論理的に明快に記述すること。

問題 **1**　(表 VI.1) に示す標準酸化還元電位に基づき、以下の問いに答えよ。

(1) (表 VI.1) に示されている化学種のうち、もっとも強い酸化剤と、もっとも強い還元剤を一つずつ化学式で答えよ。また、還元剤として働く可能性が最も高いハロゲン化物イオンはどれか答えよ。

(2) 次の二つの還元半反応に対する標準酸化還元電位を求めよ。計算の途中経過も示すこと。

(I) $\mathrm{Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe}$

(II) $\mathrm{Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu}$

(3) エレクトロニクスにおいて重要の電子回路の基板は、エポキシ樹脂等の絶縁板に張った銅箔から不必要な部分の銅箔を除去して、銅箔で回路パターンを刻む。不要部分の銅箔除去には塩化鉄 (Ⅲ) 水溶液を使って、銅を溶出させている。イオン化傾向の大きい鉄で、イオン化傾向の小さい銅を溶かし出すのは矛盾しているように思えるが、この現象を標準酸化還元電位を使って説明しなさい。

問題 **2**　次の三つの事柄に関して、周期表上で

- どのような傾向があり、
- なぜそのような傾向があるのか

を説明しなさい。

(1) イオン化エネルギー

(2) 電気陰性度

(3) 原子半径

表 VI.1: 標準酸化還元電位

還元半反応	E^0(V)
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2.87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mg^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1.36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1.09
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0.53
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0.52
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu$	+0.15
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.45
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.76
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.37
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	−3.04

問題 3　陰イオン空間配列が (図 VI.1) のような面心立方格子の配列をしている 1:1 型のイオン結晶の基本構造について考える。
陽イオンは一般的に陰イオンより小さいので、陰イオンがつくる充填構造の空隙に陽イオンが収まっているというふうにイオン結晶をとらえることができる。面心立方格子には、その空隙は二種類ある。

(1) その 2 種類の空隙は、(図 VI.1) に示した単位格子中のどこか, (図 VI.1) と同様の図を解答用紙に描き、種類を区別してすべての空隙の位置を描き示しなさい。明瞭な図を書くこと。曖昧で判定が困難な図は採点対称としない。

(2) 閃亜鉛鉱型構造は、陰イオンが面心立方格子の空間配列をとり、二種類の空隙のうち片方の空隙の半分を一つおきに陽イオンが占める空間配列をとっている。陽イオン周りの陰イオンの配位数と配位多面体の形を答えなさい。また、陽イオンの空間配列はどのような基本格子 (構造) と同等か答えなさい。

(3) 塩化ナトリウム型構造について、(2) と同様にその構造を説明し、陽イオン周りの陰イオンの配位数と配位多面体の形、陽イオンの空間配列を答えなさい。

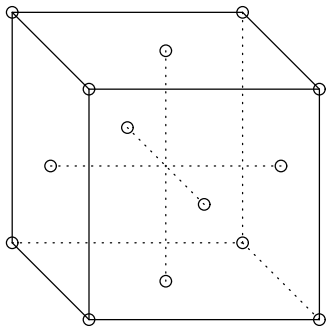


図 VI.1: 面心立方格子 (fcc)

表 VI.2: 錯形成反応の平衡定数 $\log K_1$

	Hg^{2+}	Fe^{3+}
F^-	1.03	5.20
Cl^-	6.74	0.66
Br^-	8.94	−0.21
I^-	12.87	−

問題 4　次の反応式で示されるような金属イオンに配位子が配位する錯形成反応の平衡定数 K_1 で金属と配位子との親和性について考える。

$$\mathrm{M} + \mathrm{L} \longrightarrow \mathrm{ML} \quad K_1 = [\mathrm{ML}]/[\mathrm{M}][\mathrm{L}]$$

具体的なデータとして、ハロゲン化物イオンと Hg^{2+} ならびに Fe^{3+} との $\log K_1$ の値を (表 VI.2) に示す。

(1) (表 VI.2) のデータから、ハロゲン化物イオンと Hg^{2+} ならびに Fe^{3+} との親和性はどのように記述できるか答えなさい。

(2) (表 VI.2) は親和性の傾向が相反するものがあることを示している。ルイス酸・塩基の硬軟の概念を用いて、Hg^{2+} と Fe^{3+} のハロゲン化物イオンに対する親和性の違いを説明しなさい。

(3) d ブロック元素に対して、ルイス酸の硬軟が周期表上どのような傾向があるか答えなさい。

(4) $[AgCl_2]^- + 2HI \longrightarrow [AgI_2]^- + 2HCl$　の反応が自発的に生じた。この反応における硬いルイス酸、柔らかいルイス酸を答えなさい。

問題 **5**　元素と周期表に関する以下の各問に答えよ。

(1) 次の注意を守って、103 番元素までの周期表の枠を描きなさい。枠の数や枠の凹凸が正しいかをみます。

注意 **1** 線を引いて、きちっと枠を作って、上部に族番号を書くこと。

注意 **2** 枠の線を書くのはフリーハンドでかまわないがきれいに引くこと。

(2) (1) でかいた周期表の中に

イ 典型金属元素

ロ 典型非金属元素

ハ 遷移金属元素

について、それぞれ三つずつ所定の位置に元素記号を書き入れなさい。それぞれがどの分類の元素か分かるようにイ, ロ, ハも添えて答えること。

(3) 第 2 周期の水素化物を比較する。1 族の水素化物と 17 族の水素化物の結合と構造をそれぞれ対比させて説明しなさい。

(4) (3) の 1 族水素化物と 17 族水素化物をそれぞれ水に溶かしたときの酸塩基反応を化学式で書きなさい。また、それぞれに反応における酸ならびに塩基はどれか答えなさい。

Typeset by $\mathcal{AMS}$-LaTeX