

●試験は来週 1 月 22 日（火）に行います。（アンケート 1/29 希望は 5 名のみ）

この最終試験の点数は、成績の 50-60%を占める予定。後半だけではなく中間テストの範囲も入るので、注意してください。電卓を持ってきた方がやりやすい計算問題も出す予定。

- ・病気などで試験を受けられない場合は、客観的証拠があれば追試を行います。

第 16 回の 1 月 29 日 10:30-この教室。

・成績不良で不可を回避したい場合の追試は行うかどうか未定。行くとすれば上記と同時。第 16 回は群論や量子化学の細かい話の補講をしてもよいと考えています（式がたくさん出てきます。希望者が一定数以上いれば行います：今回のクイズで答えてください）。

●本日、授業評価アンケートをします。

●今週の元素 1 族と 3 族+ランタノイド

| 1 族             | Li    | Na    | K     | Rb    | Cs    | Fr   |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| イオン化エネルギーkJ/mol | 520.2 | 495.8 | 418.8 | 403.0 | 375.7 | ~375 |
| イオン半径 Å         | 0.76  | 1.02  | 1.38  | 1.52  | 1.67  | 1.80 |

生物が Na と K を使っている他、いろいろな用途がある。Fr は放射性。

特に Cs は 1 族の中でもイオン化エネルギーが低く（なぜか答えられるように！）、 $\text{Cs}_2\text{O}$  や  $\text{CsCl}$  は光を吸収すると電子が固体外に飛び出すため、光電子増倍管等に使う。

| 3 族 ランタノイド  | Sc         | Y          | La         | Ce             | Pr         | Nd         | Pm         | Sm         |
|-------------|------------|------------|------------|----------------|------------|------------|------------|------------|
| 原子の外殻電子配置   | $3d^14s^2$ | $4d^15s^2$ | $5d^16s^2$ | $4f^15d^16s^2$ | $4f^36s^2$ | $4f^46s^2$ | $4f^56s^2$ | $4f^66s^2$ |
| 原子半径(Å)     | 1.62       | 1.80       | 1.87       | 1.818          | 1.824      | 1.814      | 1.834      | 1.804      |
| +3 イオン半径(Å) | 0.745      | 0.900      | 1.032      | 1.02           | 0.99       | 0.983      | 0.97       | 0.958      |

|          | Eu         | Gd             | Tb         | Dy            | Ho            | Er            | Tm            | Yb            | Lu                |
|----------|------------|----------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
| 原子の外・    | $4f^76s^2$ | $4f^75d^16s^2$ | $4f^96s^2$ | $4f^{10}6s^2$ | $4f^{11}6s^2$ | $4f^{12}6s^2$ | $4f^{13}6s^2$ | $4f^{14}6s^2$ | $4f^{14}5d^16s^2$ |
| 原子半径     | 2.084      | 1.804          | 1.733      | 1.781         | 1.762         | 1.761         | 1.759         | 1.933         | 1.738             |
| +3 イオン半径 | 0.947      | 0.938          | 0.923      | 0.912         | 0.901         | 0.890         | 0.880         | 0.868         | 0.861             |

ランタノイドの名前の由来は、欧州、スカンジナビアの（古）名や鉱物が見つかった地名 Ytterby 由来が多い。

Sc はあまり使っているところを見ません。レーザー発振用結晶など。

Y はセラミックス原料として良くつかわれる。超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、超高温材料  $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ （融点  $2200^\circ\text{C}$ ）  
 ランタノイド：埋蔵量は少ない。他にもっと少ない元素もあるが、良い鉱物がなく、大量の鉱石から抽出する必要があり、コストがかかる。s, p, d 電子が化学結合を担い、f 電子はスピンや光学的性質を支配する。Ce は  $2+3+4+$  をとりうるので触媒（自動車の排ガス  $\text{NO}_x$  分解用に使用）。 $\text{CeO}_2$  はガラス研磨剤で、酸化還元がかかっているとされている。Sm は電気陰性度が低く、有機合成に使われる。その他は蛍光材料（蛍光灯、プラズマディスプレイ (Eu など)、LED、光ファイバーの増幅器 (Er) など）。ランタノイ

ドの個数(Laを含めるかどうかは、含める方が多いですが、明記して出題)とランタノイド収縮は試験に出る可能性あり。

●前回の質問ーイオン結晶の溶解度の経験則「陽イオンと陰イオンの大きさが違うと水に溶けやすい」  
(シュライバー上 p147-152)

格子エネルギー  $(r_A + r_C)^{-1}$  に比例 溶けるときこのエネルギーを損する。

水和エネルギー  $r_A^{-1} + r_C^{-1}$  に比例 溶けるときこのエネルギーを得する。

$$\Delta H = (r_A + r_C)^{-1} - (r_A^{-1} + r_C^{-1})$$

$\Delta G$  としては、 $-T\Delta S$  の項もあるが、あとで考えることにして、 $\Delta H$  を考える。

これが、 $r_A$  と  $r_C$  が違うときと同じときでどうなるかを調べる。 $r_A^{-1}$  をくくりだして  $x=r_A/r_C$  と置くと

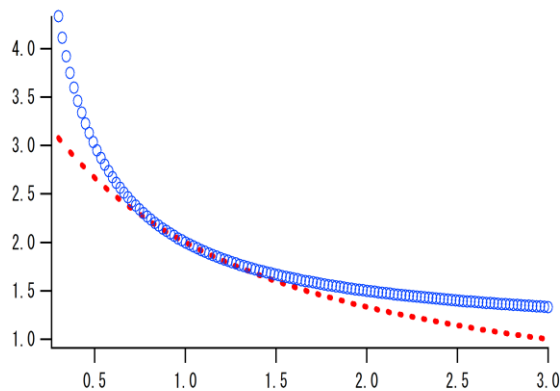
$$\Delta H \cdot r_A = B(1+x)^{-1} - (1+x^{-1})$$

$B$  は格子エネルギーと水和エネルギーの比例定数の違いを反映させるために導入した定数。

わかりやすくするために  $B=2$  としたのが下図。第1項と第2項が  $x=1$  で一致するようにしている。

常に第2項(○○○)の方が第1項(---)より大きく、 $x \ll 1$  か  $x \gg 1$  でより大きくなる。

これは、 $B$  が違っていても同じはず。よって、経験則を説明できた。



●マードルン定数の計算

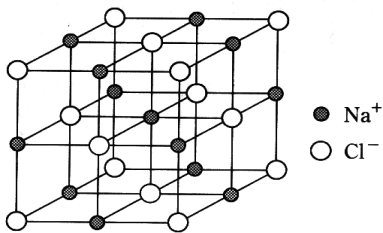


図4.14 NaClの結晶構造。

オンと  $\sqrt{5}r$ , ... でそれぞれ取り囲まれている。この  $\text{Na}^+$  イオンとまわりのイオンとの静電エネルギーは、おのおのの電荷量 ( $Z^+$ ,  $Z^-$ ) の積を距離で割った値に等しいから、1 個の  $\text{Na}^+$  イオンの全静電エネルギーは、

$$E_c = \frac{6e^2}{r} (Z^+)(Z^-) + \frac{12e^2}{\sqrt{2}r} (Z^+)^2 + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r} (Z^+)(Z^-) + \frac{6e^2}{2r} (Z^+)^2 + \frac{24e^2}{\sqrt{5}r} (Z^+)(Z^-) + \dots$$

$$= \frac{-e^2 Z^2}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \dots \right) \quad (4.3)$$

と書ける。式(4.3)のかっこのなかは1.747558...となり、これはマードルン定数 ( $A$ ) ともよばれる。これは、単位胞の形が同じであれば一定値を与え、種々の単位胞に対してすでに求められている。

●金属精錬の熱力学 — 酸化還元的应用として。シュライバー上 p244

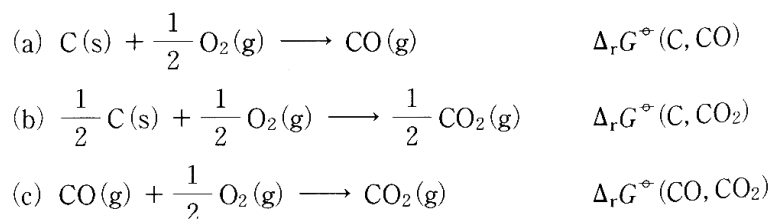
(例)

$\text{Ag}_2\text{O}$  は焼くと熱分解して  $\text{Ag}$  ができる。

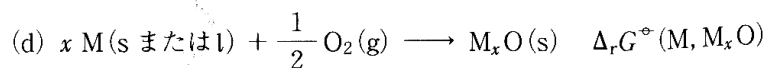
$\text{Fe}$  は酸化物をコークス ( $\text{C}$ ) と焼くと単体になる。

$\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  などは  $\text{C}$ +熱では還元できない。なぜか??

金属の単体を得るためには、

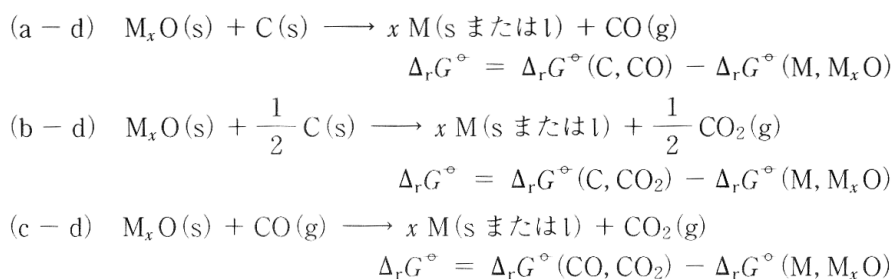


の中のどれか一つの  $\Delta_r G^\circ$  が、同じ反応条件下における反応

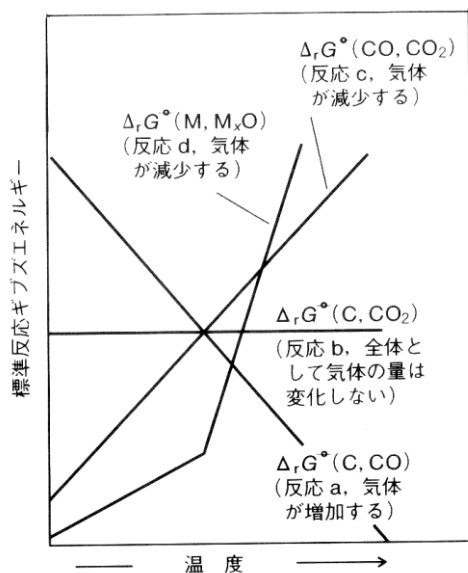


の  $\Delta_r G^\circ$  よりも負でなければならない。もし、この関係が満足されるならば、つぎの反

応の中のどれか一つの反応ギブズエネルギーが負になって、それが自発反応になるであろう。



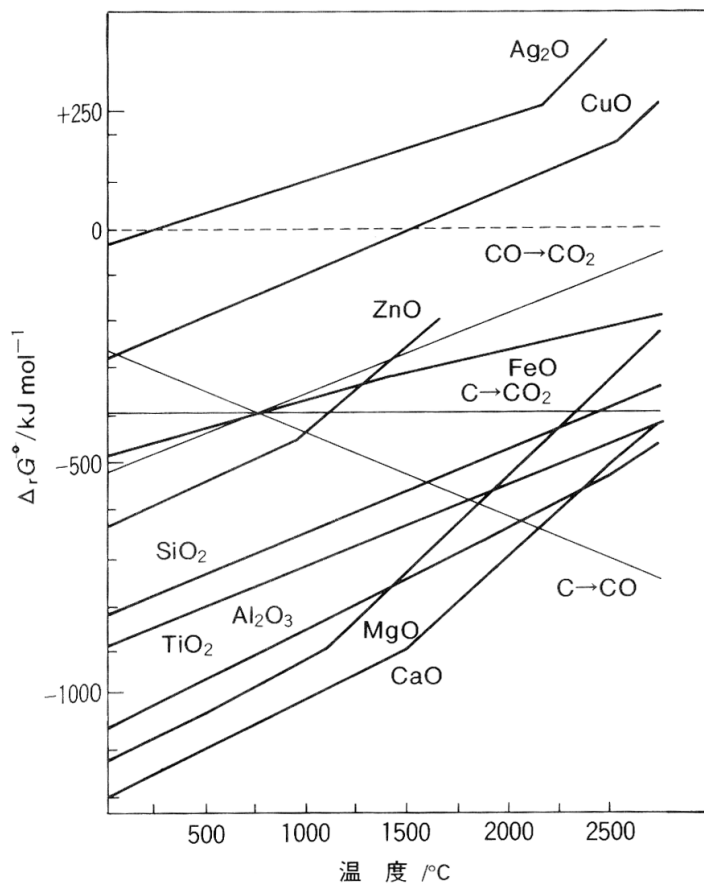
これに関連する情報は通常 **Ellingham 図** の形でまとめられている。この図は、上記の各反応の  $\Delta_r G^\circ$  を温度に対してプロットしたグラフ（図 7・1）である。



$\Delta_r G^\circ(\text{C}, \text{CO})$ の線が金属酸化物の線よりも下に来るような温度では、炭素を使って金属酸化物を還元することができて、炭素自身は一酸化炭素に酸化される。

$\Delta_r G^\circ(\text{C}, \text{CO}_2)$ の線が金属酸化物の線よりも下に来るような温度では、炭素を使って金属酸化物を還元できるが、この場合炭素は二酸化炭素に酸化される。

$\Delta_r G^\circ(\text{CO}, \text{CO}_2)$ の線が金属酸化物の線よりも下に来るような温度では、一酸化炭素で金属酸化物を還元することができる。このとき一酸化炭素は二酸化炭素に酸化される。



(問題例) 上のエリンガム図を見て、

- $\text{SiO}_2$  を(a) $\text{C} \rightarrow \text{CO}$ の反応、および(b) $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ の反応を用いて還元するのに必要な温度をそれぞれ答えよ(有効数字2桁)。(c) また、 $\text{SiO}_2$ を $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ の反応で還元することは可能か?

● 配位子交換反応の速度（試験にだす場合は誘導をつけるので、ざっと理解しておけばよい）

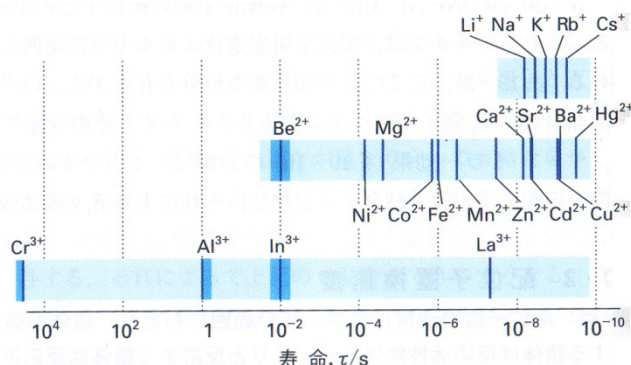
いろいろな錯体をどうやって合成するか？下記を考慮。

1. 錯体の安定度定数（錯体形成反応の平衡定数）は、金属と配位子によって異なる。
2. 安定度定数が小さい錯体でも大過剰の配位子を加えれば作ることができる。

以上は熱力学的な平衡論。3年生で習うが、化学では「速度論」も重要。

錯体の配位子は溶液中で交換することができるが、交換速度は中心金属とその価数によって異なる。いろいろな錯体の合成にはこれも考慮する必要がある。

図 20・2 アクア錯体の水分子の交換の特徴的な寿命



1. s-ブロックイオンの錯体は、最も小さいイオン (Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) を除き、非常に反応活性である。
2. f-ブロックの M<sup>III</sup> イオンの錯体は非常に反応活性である。
3. d<sup>10</sup> 金属イオン (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) の錯体は、通常非常に反応活性である。
4. 3d 系列では d-ブロック M<sup>II</sup> イオンの錯体は一般的に適度に反応活性であり、ひずんだ Cu<sup>II</sup> 錯体が最も反応活性である。
5. M<sup>III</sup> イオンの錯体は、M<sup>II</sup> イオンに比べ非常に反応不活性である。
6. d 金属錯体で、d<sup>3</sup> や d<sup>6</sup> の低スピン錯体 (Cr<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup> など) では、一般的に大きな LFSE を有するため反応不活性である。[Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> のように同様な電子配置をとっているキレート錯体は特に反応不活性である。
7. 4d, 5d 系列の錯体は、高い LFSE があり、強い M-L 結合が存在するため、通常反応不活性である。

表 20・3 化学的および物理的過程における代表的な時間尺度

| 時間尺度 <sup>†</sup> | 過程              | 例                                                                                                                              |
|-------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10 <sup>8</sup> s | 配位子置換 (反応不活性錯体) | [Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> - H <sub>2</sub> O (およそ 32 年)                                               |
| 60 s              | 配位子置換 (反応不活性錯体) | [V(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> - H <sub>2</sub> O (50 s)                                                    |
| 1 ms              | 配位子置換 (反応活性錯体)  | [Pt(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> - H <sub>2</sub> O (0.4 ms)                                                 |
| 1 μs              | 混合原子価電荷移動       | (H <sub>3</sub> N) <sub>5</sub> Ru <sup>II</sup> - N <sub>2</sub> - Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (0.5 μs) |
| 1 ns              | 配位子置換 (反応活性錯体)  | [Ni(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (py)] <sup>2+</sup> - H <sub>2</sub> O (1 ns)                                               |
| 10 ps             | 配位子会合           | Cr(CO) <sub>5</sub> + THF (10 ps)                                                                                              |
| 1 ps              | 液体中の回転時間        | CH <sub>3</sub> CN (1 ps)                                                                                                      |
| 1 fs              | 分子振動            | Sn - Cl 伸縮 (300 fs)                                                                                                            |

<sup>†</sup> 室温での近似的な時間。

●補足 酸化数

酸化数は、強制的にイオン結合とみなして電荷を割り振ったもの。

慣習の要素もあるので、下記を覚えるしかありません。現在では量子化学計算をすると化合物中の各原子の持つ電子数が分かり、さらに X 線分光などいろいろな測定法があるので、例外がいろいろあるこ

とはわかっています。下記のルールを、特に有機合成反応などを頭で考える時の助けに使うという位置づけです。

1. ある化学種中の全原子の酸化数の和は、全体の電荷数に等しい
2. 単体中の原子は 0
3. 1 族は+ 1、2 属は+ 2、  
13 族 (B 以外) は+ 3 ( $EX_3$ )、+ 1 ( $EX$ )  
14 族 (C, Si 以外) は+ 4 ( $EX_4$ )、+ 2 ( $EX_2$ )
4. 水素は非金属との組み合わせでは+ 1、金属とでは-1
5. フッ素は-1
6. 酸素は-2 (相手がF 以外)、- 1 (過酸化物イオン peroxide  $O_2^{2-}$ )、  
-1/2 (超酸化物イオン superoxide  $O_2^-$ )、-1/3 (オゾン化物イオン ozonide  $O_3^-$ )
7. ハロゲンは ほとんどの場合-1  
(ただし、相手が酸素や自分より電気陰性度が大きなハロゲンの場合を除く。)

#### ●補足 生物における錯体 (試験範囲外)

興味ある人はシュライバーの 26 章を参照。希望があれば補講

この講義と関連する重要な例を示す。

- ・ Zn は四面体 4 配位で、タンパク質の特殊な折れ曲がりを作る (例: Zn-finger、DNA 認識部位)  
Zn が酸化還元に関わらないため生物は安心して使える  
Zn は安定度定数が高いため、構造を固めるのに適する

・ Fe は  $O_2$  を配位するミオグロビン (1 個配位)、ヘモグロビン (4 個配位)。  $O_2$  はヘムの Fe とタンパク質のヒスチジンに結合する。  $O_2$  が結合すると構造が変化するので、ヘモグロビンの 2 個目が入りやすくなり、アロステリック効果が生じる。  $O_2$  なしでは Fe は高スピン。  $O_2$  がくっつくと低スピンになる。

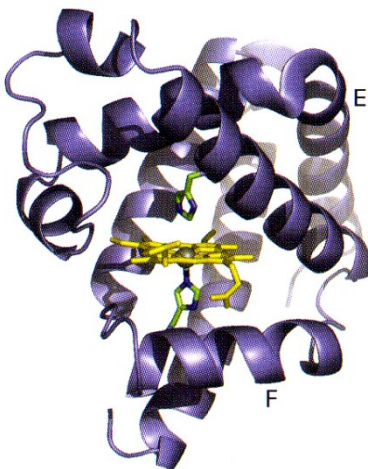


図 26・13 ミオグロビンの構造。ヘリックス E とヘリックス F の間に位置する鉄ポルフィリン基を示す。

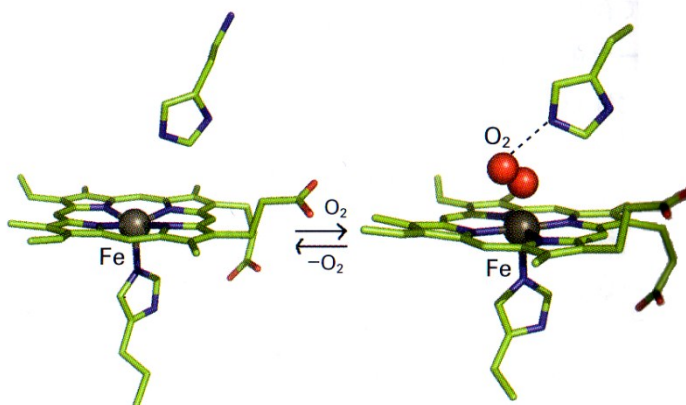


図 26・14  $O_2$  のミオグロビンへの可逆的な結合。  $O_2$  による配位で Fe は低スピンになり、ポルフィリン環の面内に移動する。

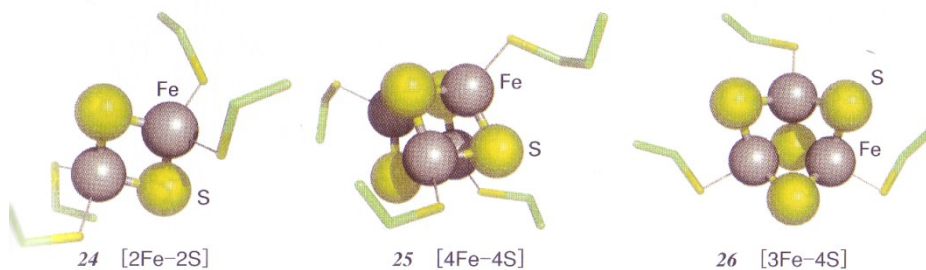
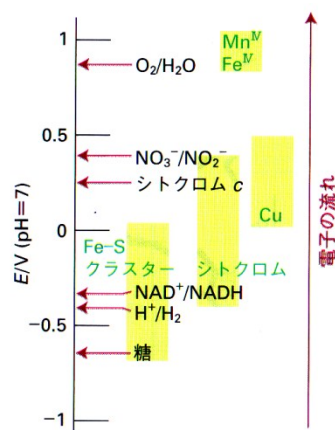


(注) Fe は Fe(II) で、 $O_2$  なしでは 5 配位高スピン。  $O_2$  がつくと低スピンになる。大きさが小さくなるので、ポルフィリン環の面内に引っ込む。

・ Fe は電子伝達系にも使われている。生物中には自由電子を持つ金属はないので、分子+イオン→イオン+分子のように電子を受け渡すことにより電荷を動かしている。効率よく電荷を渡すには、ちょうどいいエネルギー準位間隔 (0.1~0.3eV 程度) を作る必要がある (マーカス理論、シュライバー 20 章 13 節)。

たとえば、光合成では約 2eV のエネルギーを電氣的に輸送する。ちょうどいいエネルギー準位を作るために、錯体分子の他に  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_2$ ,  $Fe_4S_4$  などの半導体クラスターを使っている (いわば井戸型ポテンシャルの利用)。

図 26・19 生命の“酸化還元スペクトル”



・ Mo は空中窒素固定のニトロゲナーゼの反応中心で  $MoFe_7S_9$  クラスターを作っていることが 2002 年に判明。詳細は未解明。

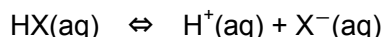
・ Mn は光合成の水分分解の反応中心にあるが、詳細は未解明。

(問題例：以前の最終試験から)

問 5 下記の設問に答えなさい。

(1)  $MgO$ ,  $NaCl$ ,  $LiF$  はどれも塩化ナトリウム型構造をとるイオン結晶である。格子定数 (一番短い単位構造の一辺の長さ) は  $MgO$  が 4.2 Å、 $NaCl$  が 5.7 Å、 $LiF$  が 4.0 Å である。格子エンタルピーの大きさの大きい順に並べなさい。解答に至る過程も示すこと。

(2) ハロゲン化水素  $\text{HX}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$  の  $\text{H}_2\text{O}$  溶媒中での酸の強さを見積もりたい。 $\text{HX}$  を水に溶かして分子の状態で溶けているものを  $\text{HX}(\text{aq})$  とすると、下記の平衡が成立している。

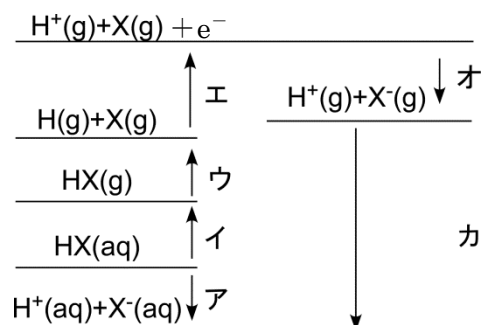


この反応における標準ギブスエネルギー変化  $\Delta G$  と平衡定数  $K$  の間には、 $f(K)$  をある関数として

$$\Delta G = -RT \ln f(K)$$

の関係がある。また、 $\Delta G$  は、反応のエンタルピー変化  $\Delta H$  (右図ア)、エントロピー変化  $\Delta S$  および温度  $T$  を使って表すことができる。

$\Delta G$  を求めるため、右図のボルン・ハーバーサイクルを考える。以下の表の数値(単位は  $\text{kJ/mol}$ )を参考にして、それぞれの  $\text{HX}(\text{aq})$  に対する  $\Delta G$  を求めたい。



|     | イ  | ウ   | エ    | オ   | 力( $\text{H}^+$ の寄与) | 力( $\text{X}^-$ の寄与) | $T\Delta S$ |
|-----|----|-----|------|-----|----------------------|----------------------|-------------|
| HF  | 48 | 566 | 1311 | 333 | -1091                | -515                 | -29         |
| HCl | 18 | 431 | 1311 | 348 | -1091                | -381                 | -13         |

下記の設問に答えなさい。

(a) 関数  $f(x)$  は何か、式で表しなさい。

(b) エは水素原子  $\text{H}$  の何か。授業での用語を答えなさい。

(c) オはハロゲン原子  $\text{X}$  の何か。授業での用語を答えなさい。

(d) HF と HCl の  $\Delta H$  (図のア) をそれぞれ、求めなさい。計算の過程も書くこと。

(e) HF と HCl の  $\Delta G$  をそれぞれ、求めなさい。計算の過程も書くこと。

(f) HF と HCl の酸としての強さを比べて、強い方を答えなさい。

(g) 表から、ウと力は、HCl と HF ( $\text{Cl}^-$  と  $\text{F}^-$ ) の差がほぼ等しく、 $\Delta G$  の差にはほとんど寄与しないことがわかる。イと  $T\Delta S$  の差が  $\Delta G$  に寄与しているが、HCl と HF ( $\text{Cl}^-$  と  $\text{F}^-$ ) でなぜ違うかを簡潔に答えなさい。(この問題は講義ではあまり触れていません。センスを試す問題です)