

無機化学

2010年4月～2010年8月

第9回 6月9日

水素原子の構造と原子スペクトル・多電子原子の構造・典型元素と遷移元素

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

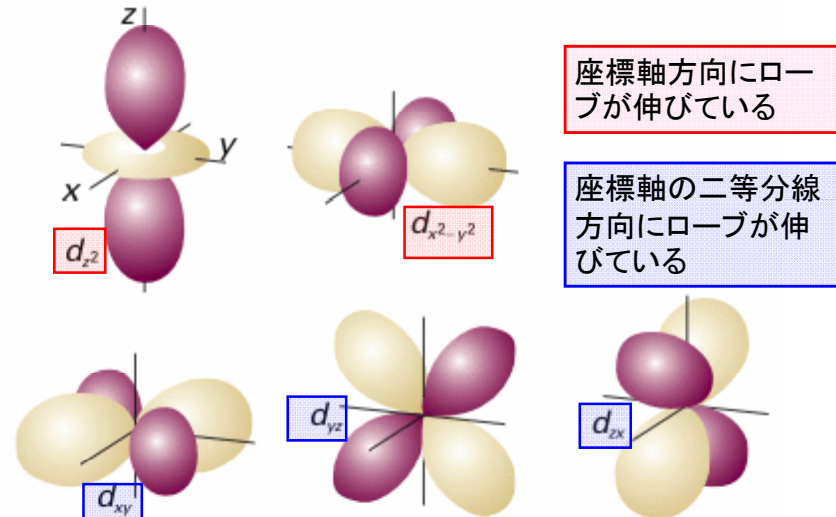
教科書: アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

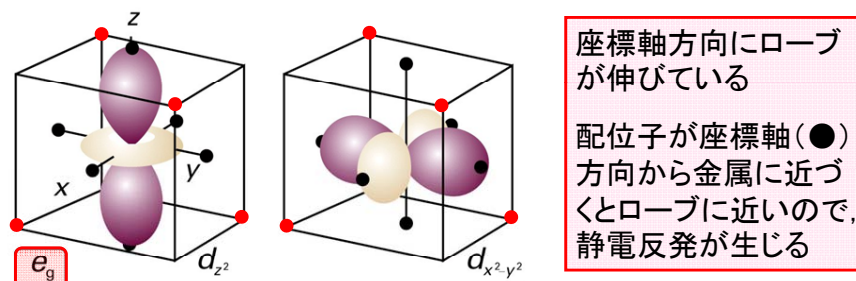
1

345

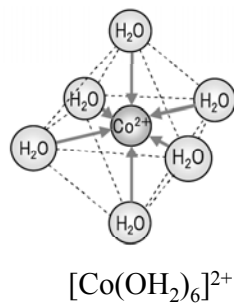
6月2日, 5つのdオービタルは $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ と $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ の2つのグループに分けることができる. これら2つのグループに分かれる理由を図を描いて説明せよ.



2

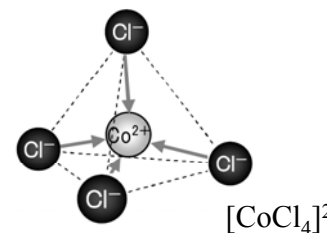
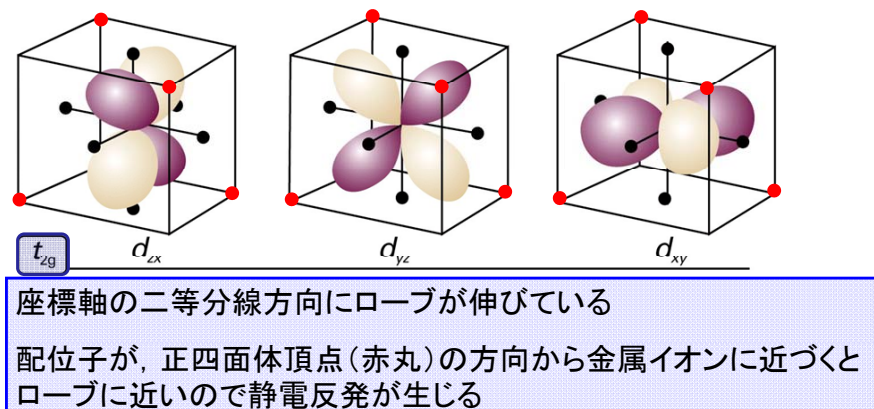


八面体型六配位の場合, 配位子はx, y, z軸(●)方向から金属イオンに近づく. この軸上にローブを持っているのは d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ のみ. この2つの軌道は配位子との静電反発でエネルギー状態が高くなる.



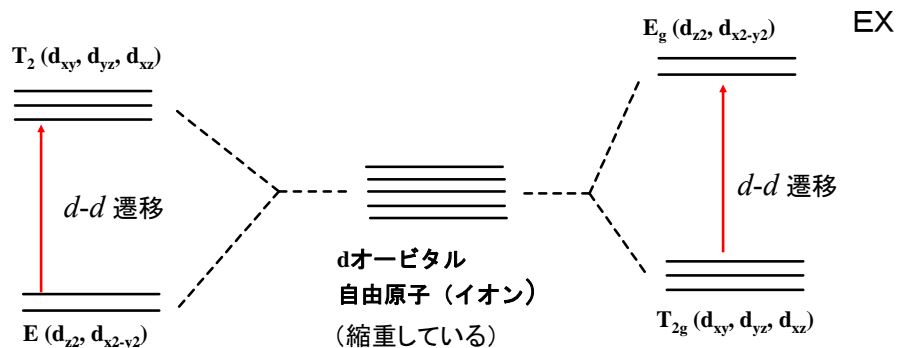
四面体型四配位の場合, 配位子は正四面体の頂点方向(●)赤丸の方向から近づくので相互作用は小さい.

3



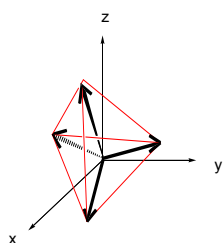
正四面体型四配位の場合, 配位子はx, y, z軸方向ではなく正四面体の頂点方向(●)から近づくので, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} オービタルの方がエネルギーが高くなる.

4



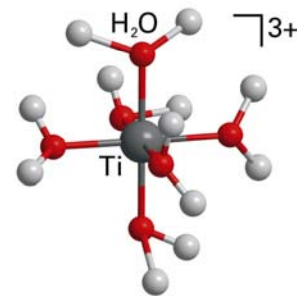
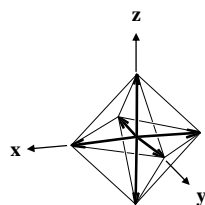
EX

正四面体型四配位



$d-d$ 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。

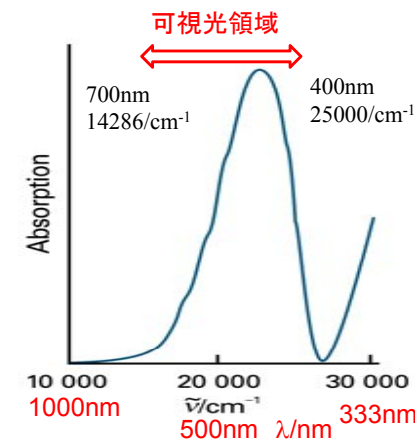
正八面体型六配位



正八面体型六配位の遷移金属錯体の例



Ti^{3+} の基底電子配置は $3d^1$ なので T_{2g} に電子が1つ入っている。この電子が $d-d$ 遷移を起こす。



500nm付近の緑色の光を吸収するので赤色に見える

図14・13 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ の水溶液の電子吸収スペクトル

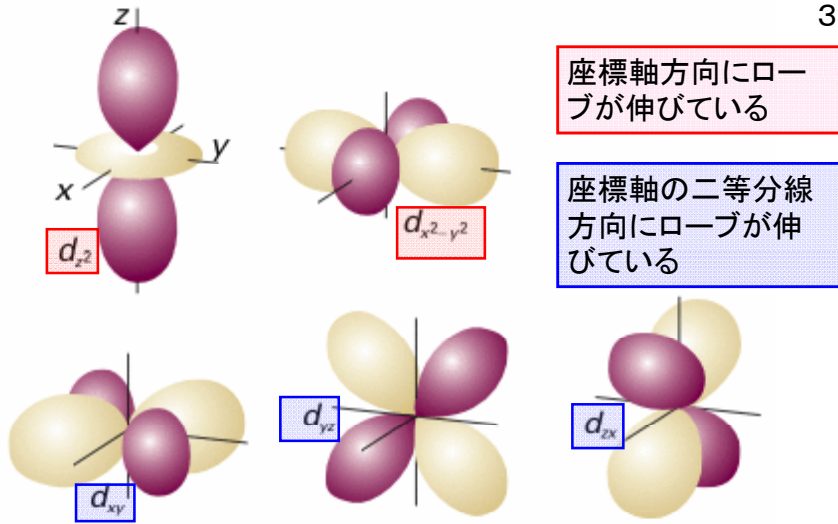
授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 古典力学の破綻・波と粒子の二重性
- 3回 シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 4回 並進運動: 箱の中の粒子・トンネル現象
- 5回 振動運動: 調和振動子・回転運動: 球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 種々の化学結合: イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 分子の対称性と結晶構造
- 11回 非金属元素の化学
- 12回 典型元素の化学
- 13回 遷移元素の化学
- 14回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

(g) dオービタル

n	l	副殻	m_l	副殻の中のオービタルの数
3	0	3s	0	1
3	1	3p	0, ± 1	3
3	2	3d	0, ± 1 , ± 2	5

$n=3$ のとき, $l=0,1,2$ を取ることができ, このM殻は, 1個の3sオービタル, 3個の3pオービタル, 5個の3dオービタルから成る。



座標軸方向にローブが伸びている

座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

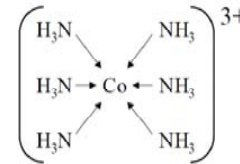
図10・16 d オービタルの境界面. 2つの節面が原子核の位置で交差し, ローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は波動関数の符号が互いに反対であることを示している.

○配位結合

配位結合は共有結合の1種と考えることができる. 通常の共有結合では, それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重なりによって形成されるのに対し, 配位結合は, 電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される. いずれにせよ, 結合が生じると電子を2個(電子対)共有することになる.

例: 塩化アンモニウム NH_4^+ ($\text{H}^+ \leftarrow \text{:NH}_3$)

金属錯イオン



ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

EX

遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態, すなわち金属錯体を考えよう.

中心原子の電子状態は, 周りの配位子の静電場の影響を受ける. そのためにdオービタルのエネルギー状態の縮重が解けて E_g ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)および T_{2g} (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})の2つに分裂する. ここで, E_g および T_{2g} はオービタルの対称性を表わす記号である.

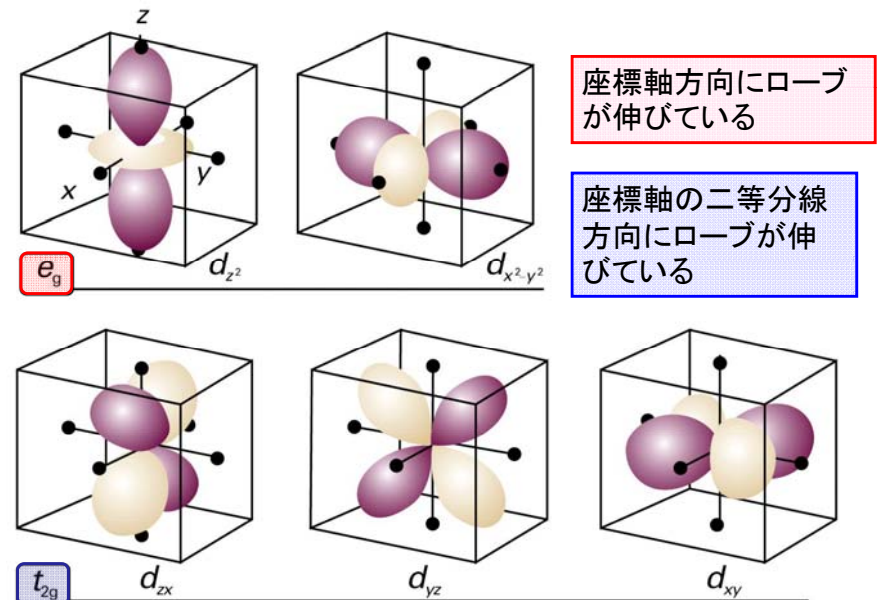
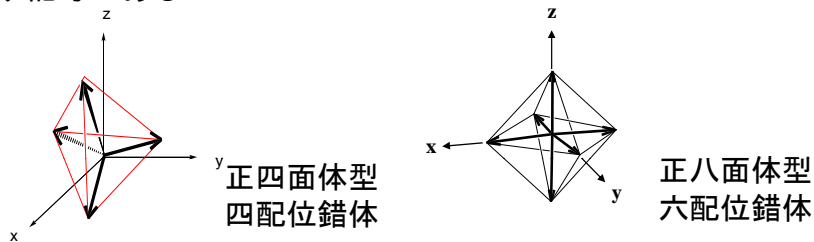
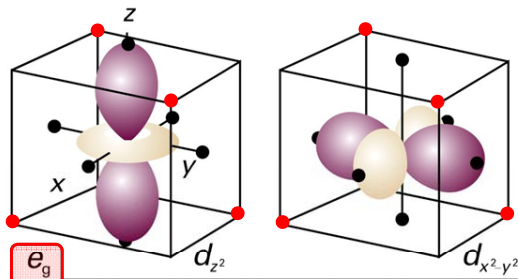
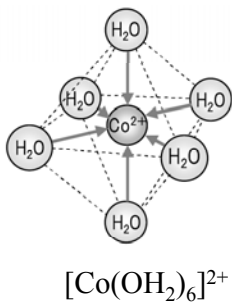


図10・16 d オービタルの境界面

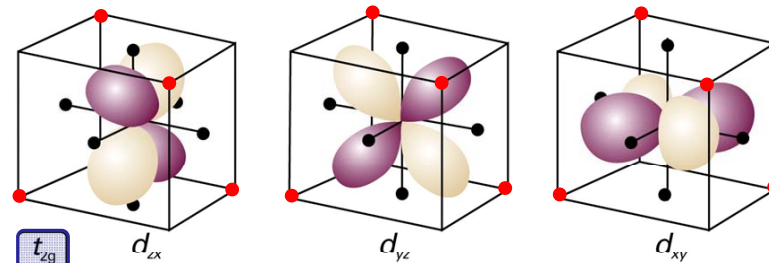


座標軸方向にローブが伸びている
配位子が座標軸(●)方向から金属に近づくときとローブに近いので、静電反発が生じる

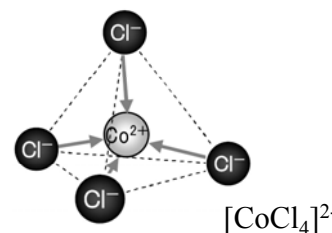
八面体型六配位の場合、配位子はx, y, z軸(●)方向から金属イオンに近づく。この軸上にローブを持っているのは d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ のみ。この2つの軌道は配位子との静電反発でエネルギー状態が高くなる。



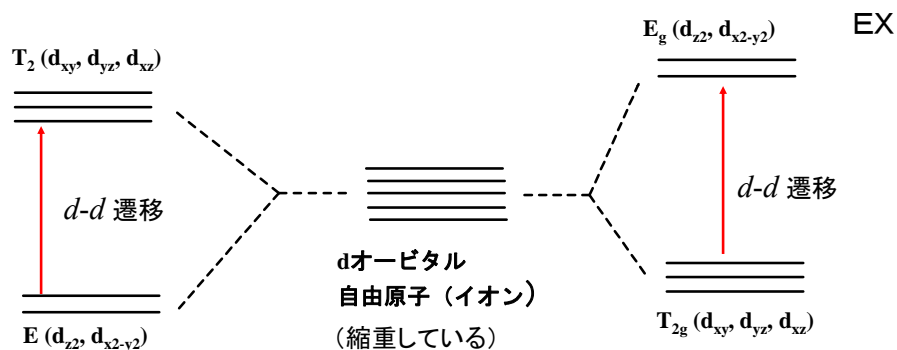
四面体型四配位の場合、配位子は正四面体の頂点方向(●)赤丸の方向から近づくので相互作用は小さい。



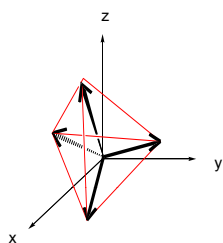
座標軸の二等分線方向にローブが伸びている
配位子が、正四面体頂点(赤丸)の方向から金属イオンに近づくときとローブに近いので静電反発が生じる



正四面体型四配位の場合、配位子はx, y, z軸方向ではなく正四面体の頂点方向(●)から近づくので、 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} オービタルの方がエネルギーが高くなる。

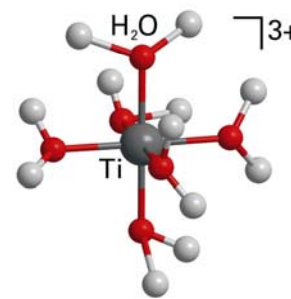
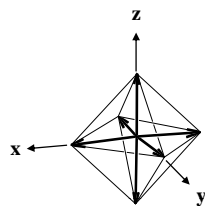


正四面体型四配位

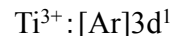


$d-d$ 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。

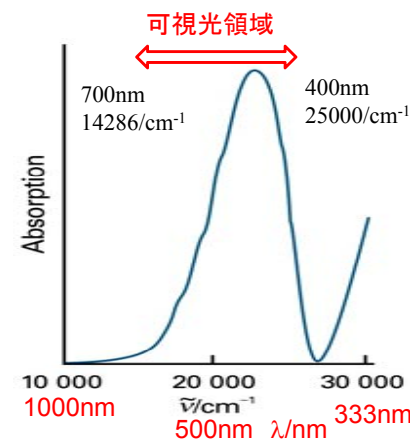
正八面体型六配位



正八面体型六配位の遷移金属錯体の例

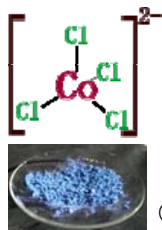


Ti³⁺の基底電子配置は3d¹なのでT_{2g}に電子が1つ入っている。この電子が $d-d$ 遷移を起こす。



500nm付近の緑色の光を吸収するので赤色に見える

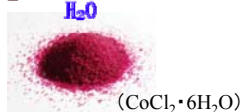
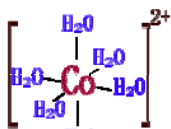
図14・13 [Ti(OH₂)₆]³⁺の水溶液の電子吸収スペクトル



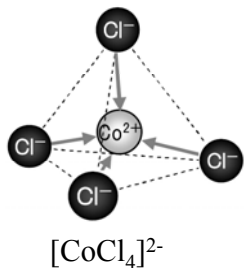
水を加えると、青い塩化物から赤い六水和物に変化する。



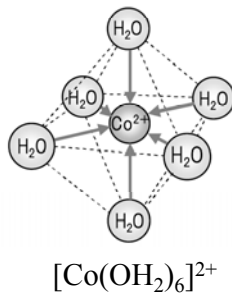
塩酸を加えると、赤い六水和物から青い塩化物に変化する。



正四面体型四配位塩化コバルト(II)



正八面体型六配位



<http://chem-sai.web.infoseek.co.jp/cobalt.html>

17

シリカゲル乾燥剤

シリカゲルは吸湿性があり、お菓子などの除湿剤として広く用いられてきた。しかし、シリカゲルは酸化ケイ素 SiO_2 から構成されており、水分を吸っても外観からは変化がないため吸湿したかどうか判断できない。そこで、シリカゲルを塩化コバルトの極めて薄い溶液で染めて青粒として混入していた。水分の吸収割合によって色の変化があり、吸着能力があるかどうか判断できる。青粒がピンク色になれば吸着能力はなくなったと判断できる。



<http://www.paw.hi-ho.ne.jp/y-uryu/sil2.pdf>

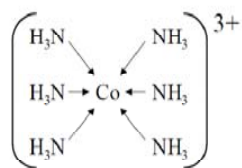
18

感熱液

水 75cm^3 に、塩化アンモニウム 20g 、塩化コバルト 1g を溶かしたもの。



試験管に入れ加熱してみる。温まると、「青っぽく」変色する。加熱部分より上が、青くなっている。加熱をやめ、放置すると、冷えて元の色(赤紫?)に戻る。



http://www.ricen.hokkaido-c.ed.jp/133tyouken_kadaikensyu/tyouken/sankaku20/041804.html

19

345

多電子原子の構造

10・4 オービタル近似

多電子原子の波動関数は、すべての電子の座標の非常に複雑な関数であるが、各電子が、「それぞれ自分の」オービタルを占めていると考えることによって、この複雑な波動関数を各電子の波動関数の積の形で近似することができる。これをオービタル近似という。

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) \cong \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3) \dots$$

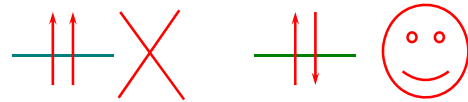
20

10・4 オービタル近似

(b) パウリの排他原理

2個よりも多くの電子が任意に与えられた1つのオービタルを占めることはできず、もし、2個の電子が1つのオービタルを占めるならば、そのスピンは対になっていなくてはならない。

すなわち、4つの量子数がすべて同じ状態を取ることができない。(n, l, m_l)が同じであれば、スピンsが $\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ の対になっていなければならない。



(c) 浸透と遮蔽

多電子原子では、2sと2p(一般にすべての副殻)は縮退していない。

電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。原子核からrの距離にある電子は、半径rの球の内部にある全ての電子によるクーロン反発を受けるが、これは原子核の位置にある負電荷と等価である。この負電荷は、原子核の実効核電荷をZ_{eff}eからZ_{eff}eに引き下げる。

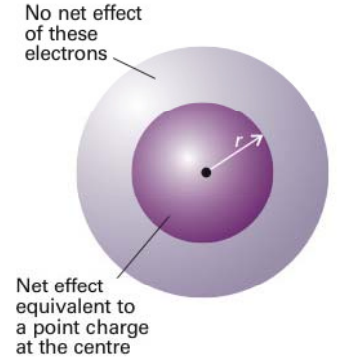


図10・19 遮蔽

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

ZとZ_{eff}の差を遮蔽定数σという。

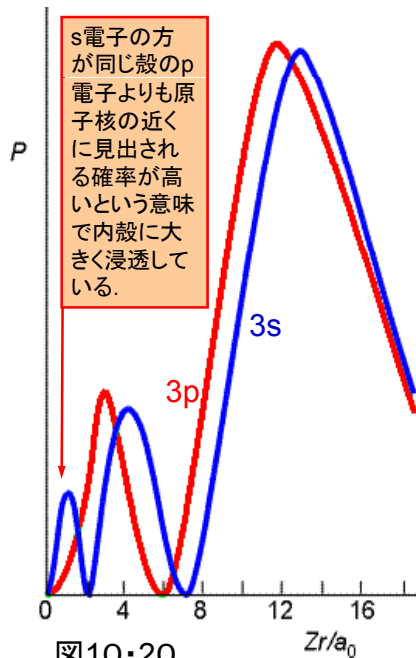


図10・20

遮蔽定数はs電子とp電子では異なる。これは両者の動径分布が異なるためである。s電子の方が同じ殻のp電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。s電子はp電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない。浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果、s電子は同じ殻のp電子よりもきつく束縛されるようになる。

浸透と遮蔽の2つの効果によって、多電子原子における副殻のエネルギーが、一般に、

$$s < p < d < f$$

の順になるという結果がもたらされる。

表10・2 実効核電荷 $Z_{eff} = Z - \sigma$

元素	Z	オービタル	遮蔽定数σ	有効核電荷Z _{eff}
He	2	1s	0.3125	1.6875
C	6	1s	0.3273	5.6727
		2s	2.7834	3.2166
		2p	2.8642	3.1358

炭素原子の場合：1s電子は原子核に強く束縛されている。1sと2s、2pとのエネルギー差は大きい。2p電子は、2s電子よりは原子核の束縛が強くない。したがって、各電子のエネルギーは1s << 2s < 2pの順である。

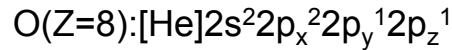
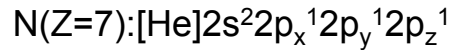
(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである。

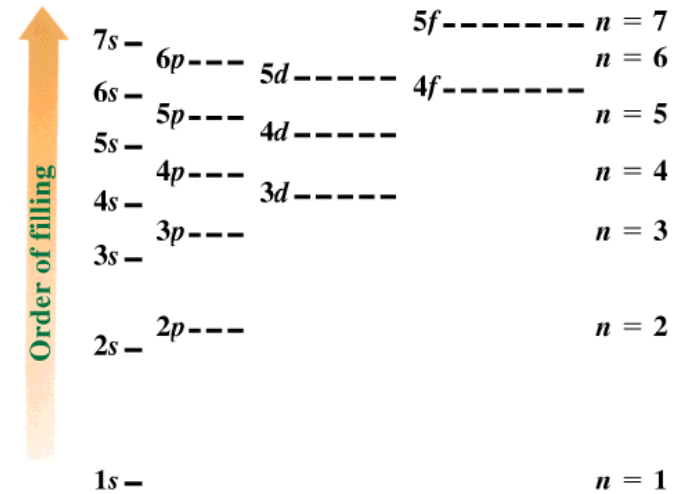
1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める。

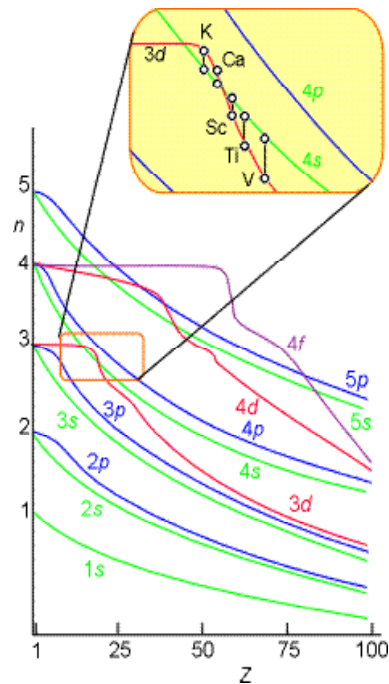
(3)基底状態にある原子は、不対電子の数が最高になる配置をとる。



Order of subshell filling for many electron atoms



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MRO8_13.PIC



第6版図13・23 元素のオービタルエネルギー。

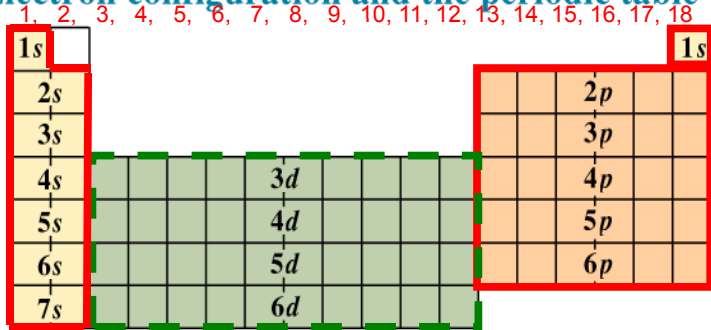
カリウム付近の3dオービタルと4sオービタルの相対的なエネルギーの大きさに注目すること。

Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置
1	H	1s	19	K	[Ar]4s	37	Rb	[Kr]5s
2	He	1s ²	20	Ca	[Ar]4s ²	38	Sr	[Kr]5s ²
3	Li	1s ² 2s	21	Sc	[Ar]3d4s ²	39	Y	[Kr]4d5s ²
4	Be	1s ² 2s ²	22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p	23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s ²
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s ²
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s ²
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²			
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²			
11	Na	[Ne]3s	29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s			
12	Mg	[Ne]3s ²	30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²			
13	Al	[Ne]3s ² 3p	31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p			
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²			
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³			
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴			
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵			
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶			

赤線で囲った元素は ns^2np^x ($x=1 \rightarrow 6$)と規則的であるが、

緑線で囲った元素は nd^xns^2 ($x=1 \rightarrow 10$)にはなっていない。

Electron configuration and the periodic table



典型元素



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MRO8_14.PIC

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットすると、同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが、

- (1) ほぼ単調に増大する元素群 (典型元素),
- (2) ほとんど変化しない元素群 (遷移元素, ランタノイド, アクチノイド)

がある。

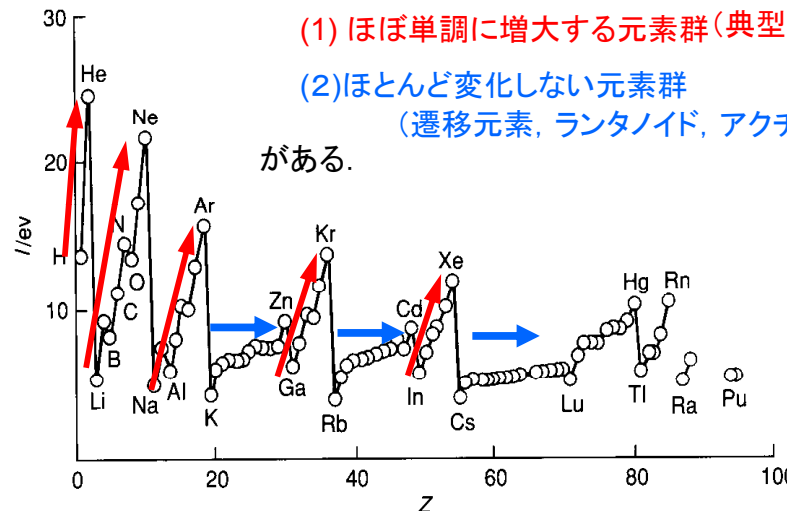


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

原子番号 元素記号 電子配置

1	H	1s	電子はsオービタルに順番に入る
2	He	1s ²	
3	Li	1s ² 2s	電子はsオービタルに順番に入る
4	Be	1s ² 2s ²	
5	B	1s ² 2s ² 2p	第1周期のHeから第2周期のLiへ移ると、イオン化エネルギーは小さくなる。また、Be→Bのように、最外殻電子がs電子からp電子に変わるところでもイオン化エネルギーは小さくなる。
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	

同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

原子番号 元素記号 電子配置

1	H	1s	電子はsオービタルに順番に入る
2	He	1s ²	
3	Li	1s ² 2s	電子はsオービタルに順番に入る
4	Be	1s ² 2s ²	
5	B	1s ² 2s ² 2p	電子はpオービタルに順番に入る N(2p ³)は球対称であり、O(2p ⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い。
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	

同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

(b)イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー I は、その元素のいろいろな原子のうちの一つの基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を取り除くのに必要な最小のエネルギーである。

水素型原子のエネルギーは次式で表される。

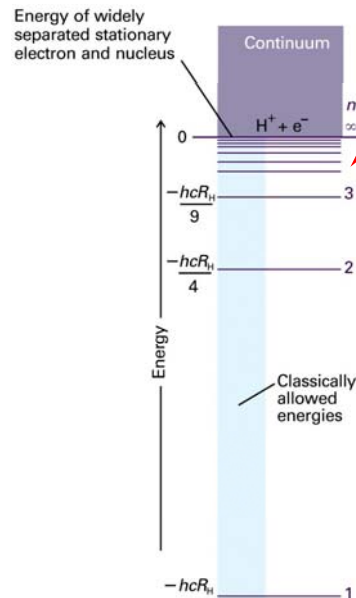
$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z}{n^2} hcR_H$$

水素原子では、 $Z=1$ であるから、 $n=1$ のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

したがって、電子を取り除くのに必要なイオン化エネルギー I は、

$$I = hcR_H$$



電子が陽子(水素原子核)から無限遠に離れたとき(全く相互作用がないとき)のエネルギーをゼロとする。
 $H \rightarrow H^+ + e^-$

図10・5 水素原子のエネルギー準位 準位の位置は、プロトンと電子が無限遠に離れて静止している状態を基準にした相対的なものである。

水素原子Hのときが最もエネルギーが低い。

Figure 10-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

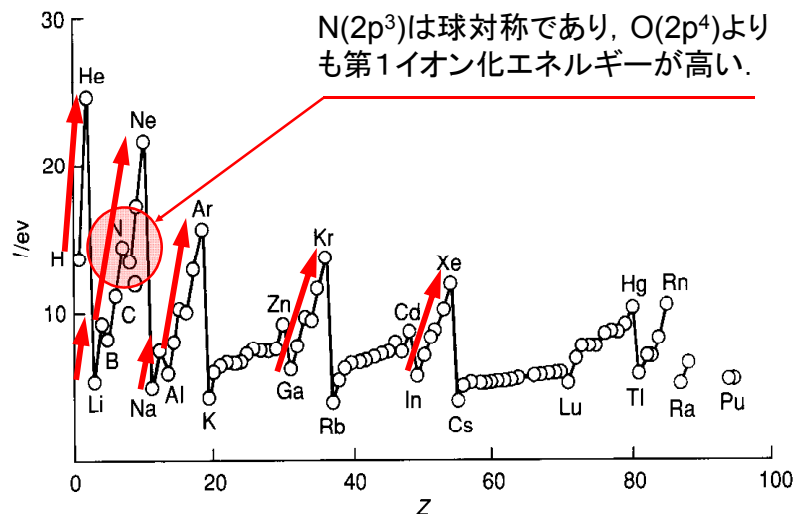


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

同一周期の元素では、最外殻電子は同じ副殻の電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいののでイオン化エネルギーが大きくなる。

原子番号	元素記号	電子配置
11	Na	[Ne] 3s
12	Mg	[Ne] 3s ²
13	Al	[Ne] 3s ² 3p
14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²
15	P	[Ne] 3s ² 3p ³
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶

電子はsオービタルに順番に入る

電子はpオービタルに順番に入る

P(3p³)は球対称であり、S(3p⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い。

同一周期の元素では、最外殻電子は同じ3p電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいののでイオン化エネルギーが大きくなる。

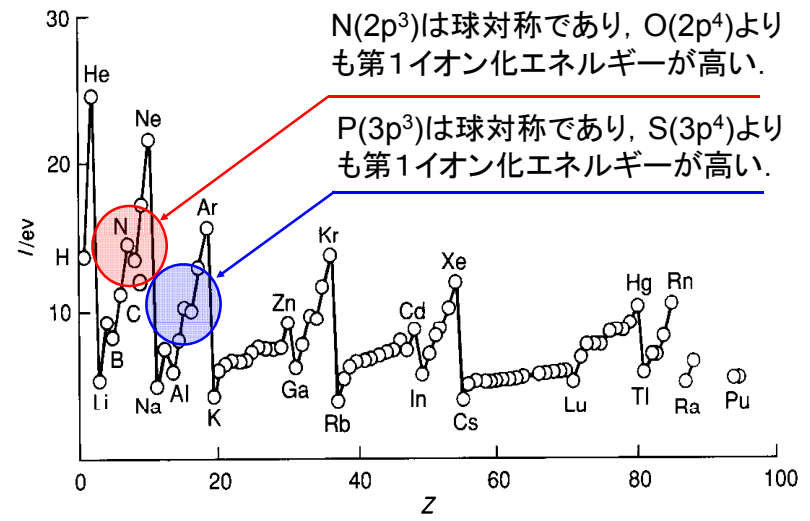


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

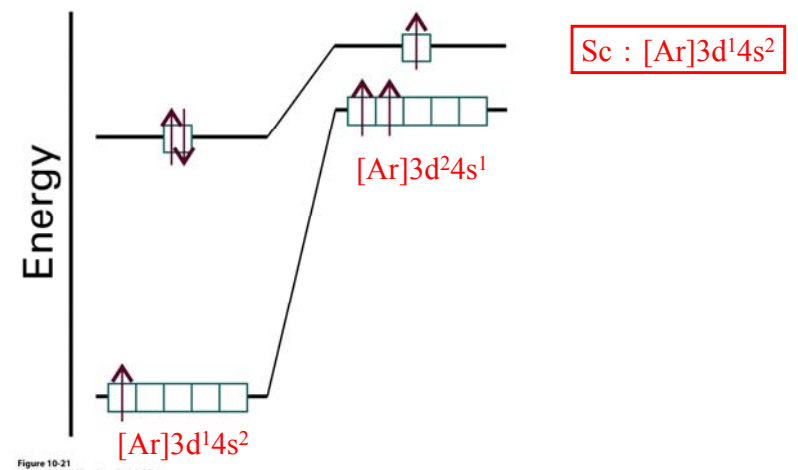


Figure 10-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・21 Scの基底状態においては、もしこの原子が[Ar]3d²4s¹ではなく、[Ar]3d¹4s²という電子配置をとれば3dオービタル内の強い電子-電子反発が最小になる。

3d遷移元素 (Sc-Zn)

原子番号	元素記号	電子配置
19	K	[Ar] 4s ¹
20	Ca	[Ar] 4s ²
21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

電子は4sオービタルに順番に入る
 4sオービタルが詰まった後、電子はdオービタルに順番に入る

例外:
 d⁵とd¹⁰電子配置は球対称であり、3d⁴4s²や3d⁹4s²よりも安定になる。

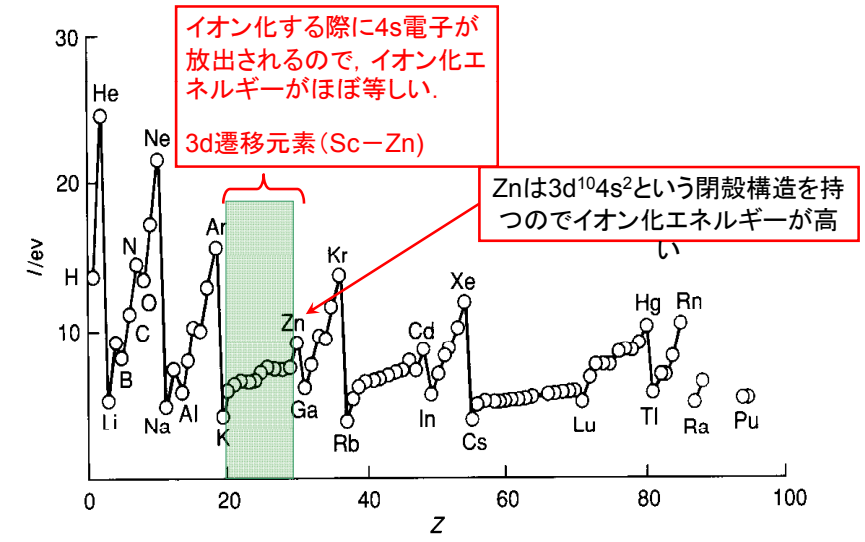
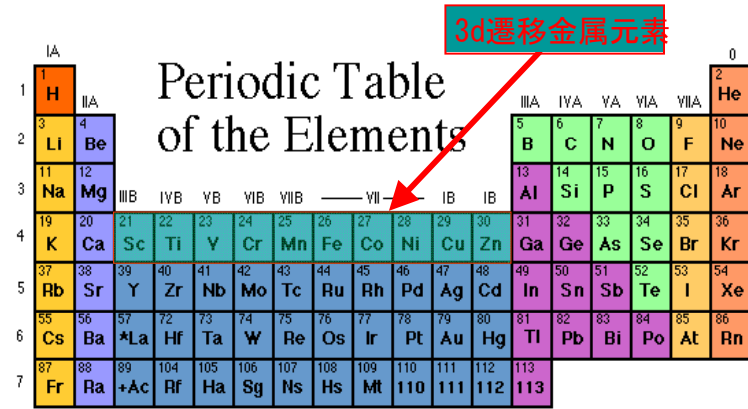


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

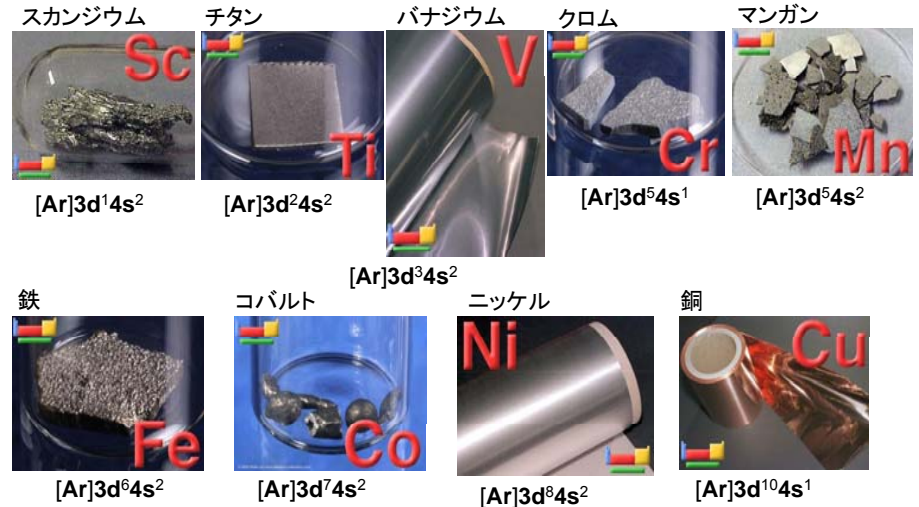
元素の周期表



* Lanthanide Series
 + Actinide Series

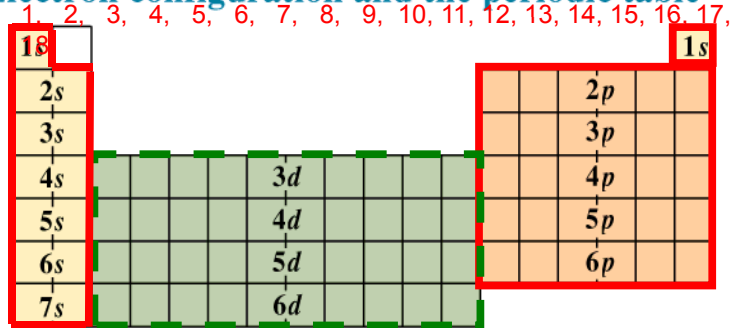
ランタニド
 アクチニド

3d遷移元素



• WebElements™ Periodic table (<http://www.webelements.com/>)より

Electron configuration and the periodic table



典型元素

s-block elements 遷移元素 d-block elements (transition metals)
 p-block elements f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

原子番号 元素記号 電子配置

31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
33	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
34	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
36	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶

電子はpオービタルに順番に入る

4d遷移元素(Y-Pd)

原子番号	元素記号	電子配置
37	Rb	[Kr] 5s
38	Sr	[Kr] 5s ²
39	Y	[Kr] 4d 5s ²
40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²
41	Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s
42	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s
43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²
44	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s
45	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s
46	Pd	[Kr] 4d ¹⁰
47	Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s
48	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²

電子は4sオービタルに順番に入る

5sオービタルが詰まった後、電子はdオービタルに順番に入る

例外:
d⁵とd¹⁰電子配置は球対称であり、4d⁴4s²や4d⁹4s²よりも安定になる。

45

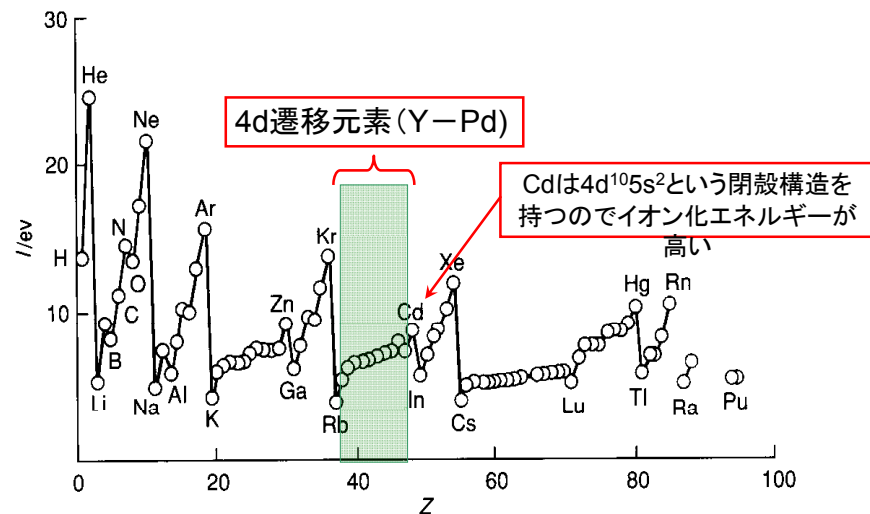


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

46

ランタニド(稀土類元素)La-Yb

原子番号	元素記号	電子配置
57	La	[Xe] 5d 6s ²
58	Ce	[Xe] 4f 5d 6s ²
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d 6s ²
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²

6sオービタルが詰まった後、電子は4fオービタルに順番に入る

例外:
f⁷電子配置は球対称であり、4f⁸よりも安定になる。

47

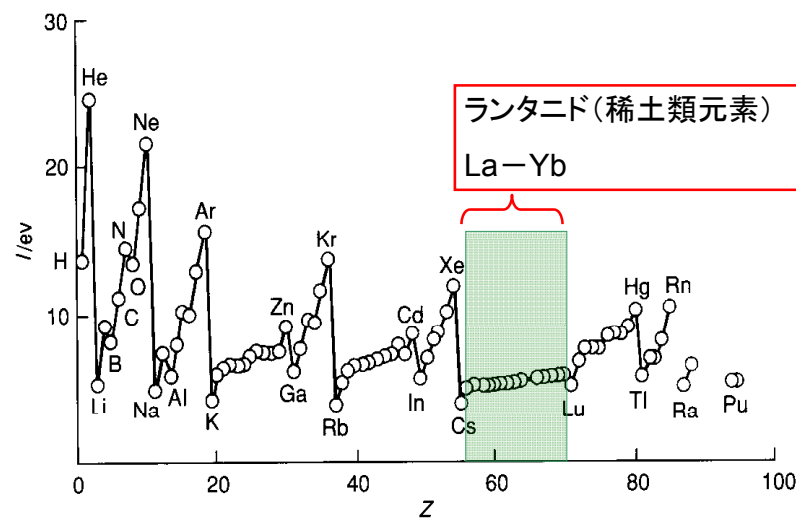


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

48

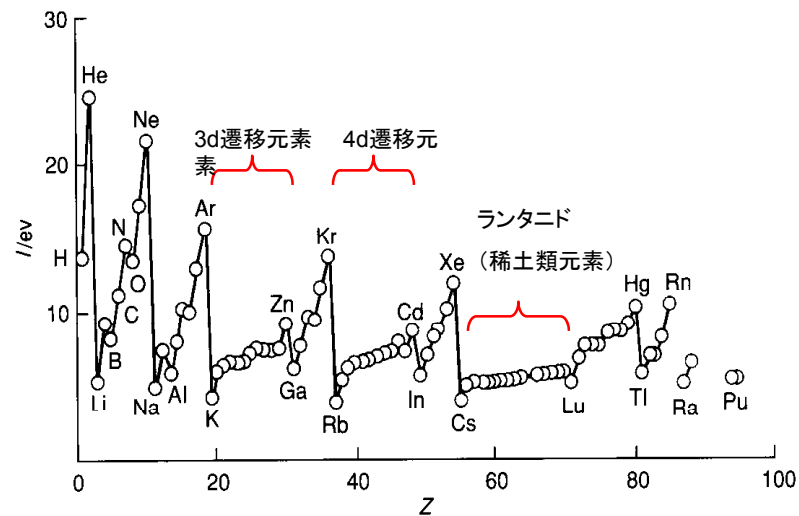


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

Electron configuration and the periodic table

1s										1s
2s								2p		
3s								3p		
4s					3d			4p		
5s					4d			5p		
6s					5d			6p		
7s					6d					

						4f				
						5f				

- s-block elements
- d-block elements (transition metals)
- p-block elements
- f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MR08 14 PIC

6月9日, 学生番号, 氏名

(1) 3d遷移元素(Sc-Zn)の最外殻電子配置を示し, 3d遷移元素のイオン化エネルギーがほぼ等しい理由を説明しなさい.

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.