

## 無機化学Ia

2016年9月～2017年2月

10月27日 第3回

1. 原子構造と周期律
2. 分子の構造と結合

担当教員:  
 1回～8回  
 福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学分野  
 前田史郎  
 E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp  
 9回～16回  
 福井大学産学官連携本部  
 米沢 晋  
 教科書: 基礎無機化学 下井 守著, 東京化学同人

**補講通知: 明日10月28日(金)3時間目は115Mで補講を行います。**

この授業の前半ではカードリーダーによる出席を取ります。各自学生証をカードリーダーに通してから、着席すること。学生証を忘れた人は、当日の授業終了時まで申し出た人だけ出席扱いとします。後日出席の申し出は受け付けません。

## 質量の単位について

### SI と併用される単位

| 物理量     | 単位の名称                             | 記号 | SI 単位による表現                   |
|---------|-----------------------------------|----|------------------------------|
| 質量 mass | ダルトン <sup>a)</sup> dalton         | Da | $1.66054 \times 10^{-27}$ kg |
|         | 統一原子質量単位 unified atomic mass unit | u  | 1u=1Da                       |

<sup>a)</sup>Da は2006 年から正式に承認されている。今まで使われていたu と同一の単位であり、「静止して基底状態にある自由な炭素原子<sup>12</sup>C の質量の1/12 に等しい質量」の記号である。高分子の質量を表すときにはkDa, MDa など、原子あるいは分子の微小な質量差を表すときにはnDa, pDa などのように、SI 接頭語と組み合わせた単位を使うことができる。

2013 日本化学会 単位・記号専門委員会  
<http://www.chemistry.or.jp/activity/unit2013.pdf>

1. 原子構造と周期律
  1. 1 原子核と電子

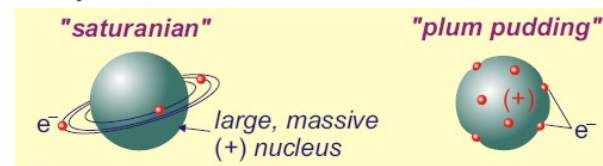
1897年 電子 トムソン  
 1911年 原子核 ラザフォード  
 1918年 陽子 ラザフォード  
 1932年 中性子 チャドウィック

表1・1 陽子、中性子、電子の質量と電荷

| 素粒子 | 質量/kg                    | 質量(電子に対する相対質量) | 電荷/C                     | 電荷(陽子の電荷に対する相対比) |
|-----|--------------------------|----------------|--------------------------|------------------|
| 陽子  | $1.6726 \times 10^{-27}$ | 1836           | $+1.602 \times 10^{-19}$ | +1               |
| 中性子 | $1.6750 \times 10^{-27}$ | 1839           | 0                        | 0                |
| 電子  | $9.1094 \times 10^{-31}$ | 1              | $-1.602 \times 10^{-19}$ | -1               |

陽子と中性子の質量は電子の約2000倍である。

Two models had been put forth prior to Rutherford's experiments. Which do you now think is "correct"?

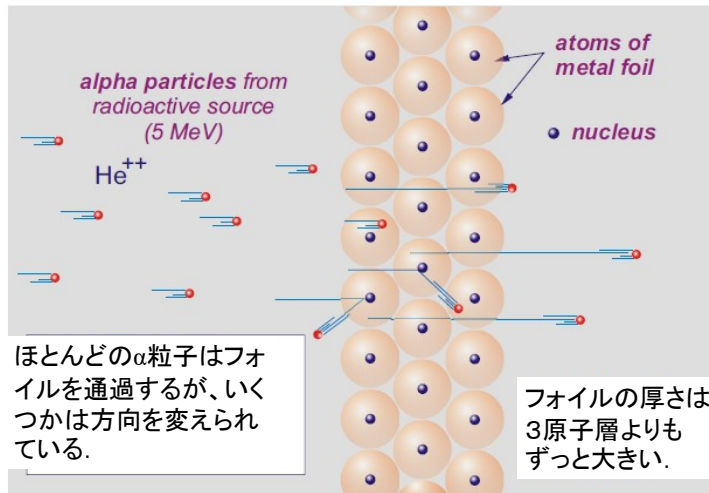
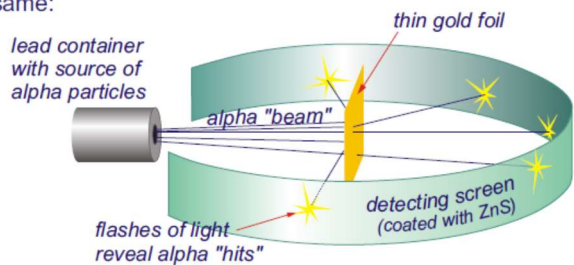


原子の中に電子が存在することが分かった。しかし、原子の構造については、トムソンらのプディングモデルか、ラザフォード・長岡半太郎らの惑星モデルのどちらが正しいのかという議論があったが、ラザフォードの散乱実験の結果、惑星モデルが正しいことが証明された。

### ラザフォードの実験

$\alpha$ 粒子(ヘリウム原子核 $\text{He}^{2+}$ )を薄い金箔に照射すると、ほとんどは真っ直ぐ進むが、直角あるいはそれ以上の角度に散乱される $\alpha$ 粒子もあることが分かった。

Rutherford's experiment a little more sophisticated, but the principle is the same:

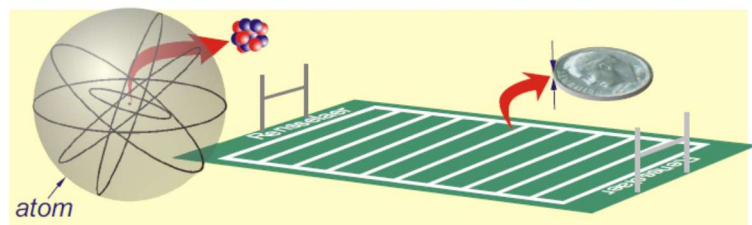


ほとんどの $\alpha$ 粒子はフォイルを通すが、いくつかは方向を変えられている。

フォイルの厚さは3原子層よりずっと大きい。

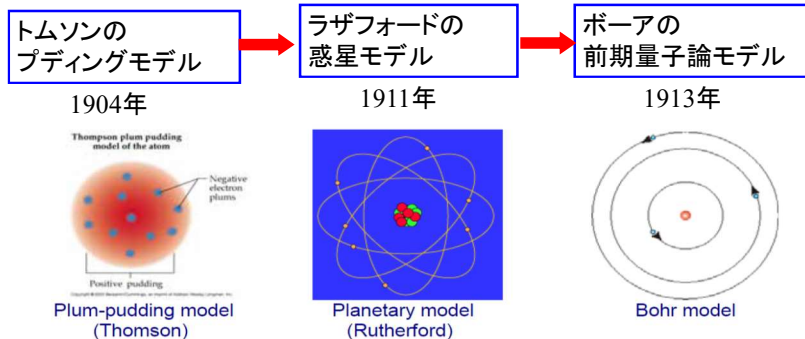
ラザフォードモデルによる説明

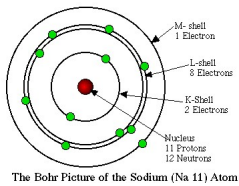
On the basis of his alpha-scattering results, Rutherford concluded that the nucleus is tiny in comparison with the overall size of the atom: the size difference is about the same as that between the thickness of a dime and a football field (a factor of 100,000)!...So, in a way, the atom is mostly empty space. It has a tiny but very massive nucleus at its center in which almost all of the mass of the atom is concentrated.



ラザフォードは、散乱実験の結果から、原子核は原子の大きさと比べると非常に小さいと結論した。原子核の大きさを10セント硬貨の厚さだとすると、原子の大きさはフットボール場の広さくらいの大きさである(その比は $10^5$ である)。つまり、原子はほとんど空の空間である。

### 原子モデルの発展





The Bohr Picture of the Sodium (Na 11) Atom

ラザフォードの惑星型モデルとボーアモデルは同じように見えるが、どこが違うのか。

- (1)ラザフォードモデルでは、原子核からの半径 $r$ の値を規定する条件がないので任意の値を取ることができる。
- (2)古典電磁気学にしたがうと電子は電磁波を放射しながらエネルギーを失って行き原子核に落ち込んでしまうはずである。原子が安定に存在できることを保証していない。

Na原子のボーアモデル

ボーアは、プランクの量子仮説にしたがって、次の(1)量子条件、(2)振動数条件、(3)定常状態の仮定、を取り入れた。

- (1)電子の角運動量 $L=mvr$ はプランク定数 $h$ の $n/2\pi$ 倍でなければならない。

$$mvr = nh/2\pi$$

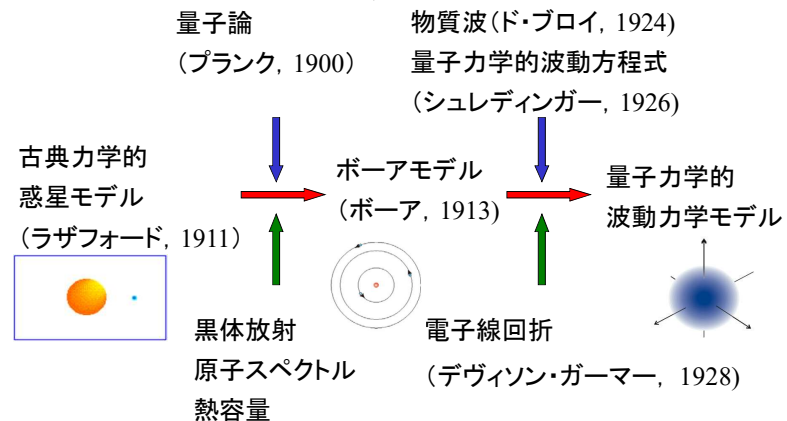
- (2)エネルギー $E_m$ の軌道から $E_n$ の軌道( $E_m > E_n$ )へ遷移する際にエネルギー差と同じエネルギー $h\nu$ を持つ振動数 $\nu$ の電磁波を放出する。

$$h\nu = E_m - E_n$$

- (3)定常状態の

1・5 ボーアの水素原子モデル

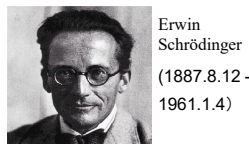
量子力学的原子モデルへの発展



1・6 水素の波動関数

1926年に、オーストリアの物理学者シュレディンガーは、任意の系の波動関数を求めるための方程式を提出した。エネルギー $E$ を持って、1次元で運動している質量 $m$ の粒子に対する、時間に依存しないシュレディンガー方程式は次のとおりである。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$



ここで、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。はエイチバーあるいはエイチクロスと読み、プランク定数を $2\pi$ で割ったものである。物理学では振動数 $\nu$ ではなく、角振動数 $\omega$ (オメガ)を良く用いるが、 $\omega = 2\pi\nu$ であるから、 $E = h\nu = \hbar\omega$ である。

シュレディンガーは、古典力学の波動方程式に、ド・ブロイの物質波の概念を持ち込んで量子力学的波動方程式であるシュレディンガー方程式を導いた。

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

古典力学的  
波動方程式

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ド・ブロイの式

量子力学的  
シュレディンガー波動方程式

(簡単のために1次元の波動方程式を示してある)

# 原子オービタルとそのエネルギー

15

## (a) エネルギー準位

原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。

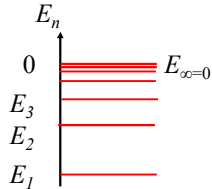
水素型原子オービタルは、 $n, l, m_l$  という3つの量子数で定義される。

主量子数:  $n = 1, 2, 3$

角運動量子数(方位量子数):  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数:  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

エネルギー:  $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2}$



エネルギーは主量子数  $n$  だけで決まっている。  
2sと2pオービタルのエネルギーは同じである。  
3s, 3p, 3dオービタルでも同様である(多電子原子ではこれらのエネルギーは同じではない)。

13

水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

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

(1) 角度部分  
 $\theta$  と  $\phi$  の関数

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) \quad \text{: 球面調和関数}$$

$$P_l^{|m_l|}(\cos \theta) \quad \text{: ルジャンドル陪多項式}$$

(2) 動径部分  
 $r$  の関数

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^l L_{n-l}^{\rho} e^{-\frac{\rho}{2a_0}} \quad \text{: 動径波動関数}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

$$L_{n-l} \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

14

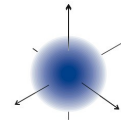
表 1・2 水素の原子軌道の動径部分と角度部分

|    | $R_{n,l}(r)$   | $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  |
|----|--|--|
| 1s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$  | $m=0 \quad \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$  |
| 2s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$   | $m=0 \quad \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$  |
|    |  | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$              |
| 2p | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$   | $m=0 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$                                 |
|    |  | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$              |
|    |  | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$              |
| 3s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left\{1 - \frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right\} e^{-Zr/3a_0}$ | $m=0 \quad \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$  |
| 3p | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$                                | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$              |
|    |  | $m=0 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$                                 |
|    |  | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$              |
|    |  | $m=\pm 2 \quad \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$          |
|    |  | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$ |
| 3d | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$  | $m=0 \quad \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$                       |
|    |  | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$ |
|    |  | $m=\pm 1 \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$ |
|    |  | $m=\pm 2 \quad \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$          |

17

## 球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

| $l$ | $m_l$   | $Y_{lm}$   |         |
|-----|---------|--|---------|
| 0   | 0       | $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$  | s オービタル |
| 1   | 0       | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$                            |         |
| 1   | $\pm 1$ | $\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$              | p オービタル |
| 2   | 0       | $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$                 |         |
| 2   | $\pm 1$ | $\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$ | d オービタル |
| 2   | $\pm 2$ | $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$         |         |



17

16

第4の量子数であるスピン量子数  $m_s$  は  $\pm \frac{1}{2}$  である。

水素型原子の中の電子の状態を指定するためには、4つの量子数、つまり、 $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ 、 $m_s$ の値を与えることが必要である。

また、電子のオービタル角運動量の大きさは  $\sqrt{l(l+1)}$  であり、その任意の軸上の成分は  $m_l$  である。すなわち、 $m_l$ は**オービタル角運動量のz成分の値を決める量子数である**。座標軸は空間に固定されているわけではない。電場や磁場をかけたときに自動的に空間軸が決まり、それをz軸とする。つまり、 $m_l$ は**電場や磁場が原子にかかったときに重要な働きをする量子数である**。

17

殻と副殻(shell and subshell)

$n$ が等しいオービタルは1つの副殻を作る。

$$n=1, 2, 3, 4, \dots$$

K L M N

$n$ が同じで、 $l$ の値が異なるオービタルは、その殻の副殻を形成する。

$$l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

s p d f g h i

s, p, d, fの記号は、それぞれスペクトルの特徴を表わす英単語のイニシャルから取られており、順番に意味はない。  
s ←sharp, p←principal, d←diffuse, f←fundamental

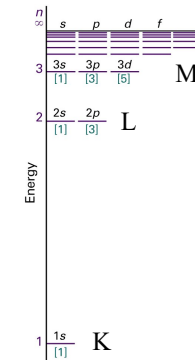


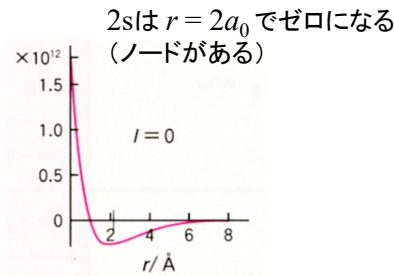
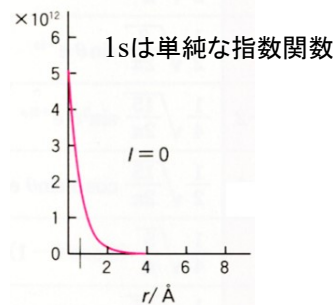
Figure 10-7  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

16

1sと2sの波動関数の動径部分

|    | $R_{nl}(r)$  |
|----|--|
| 1s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$  |
| 2s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$ |

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$



18

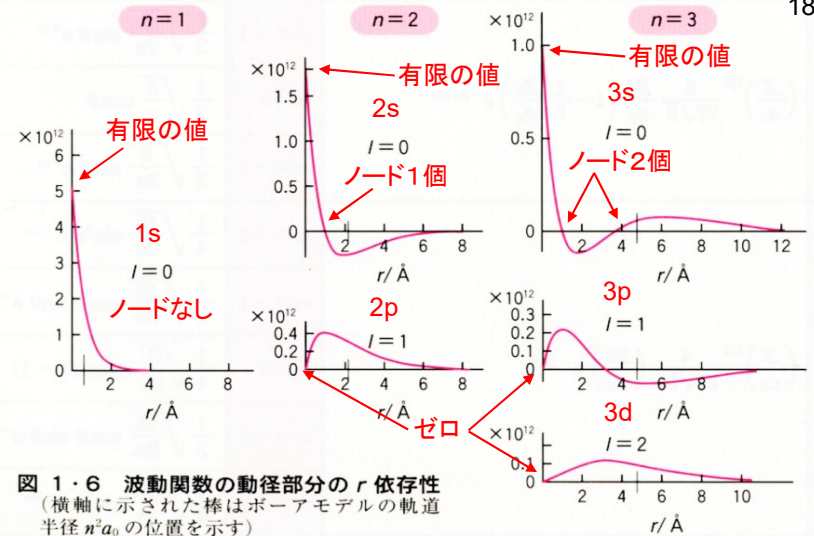
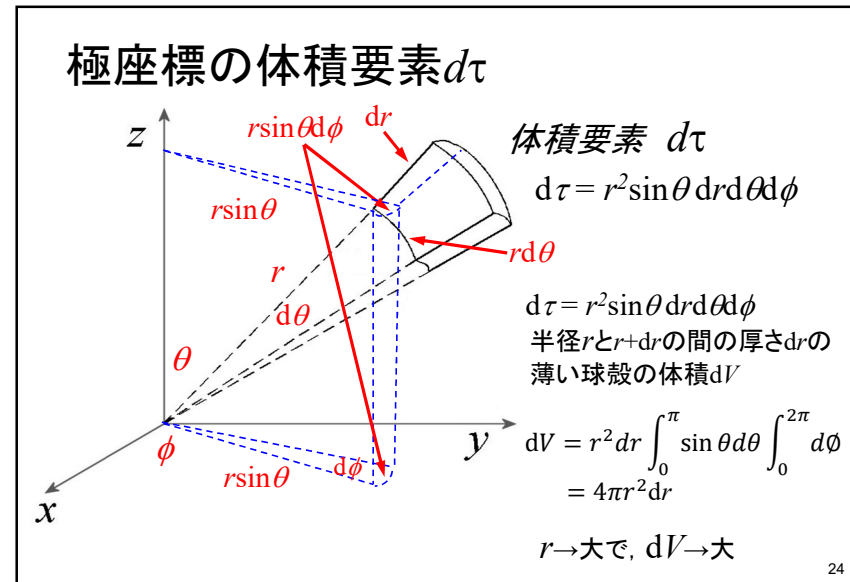
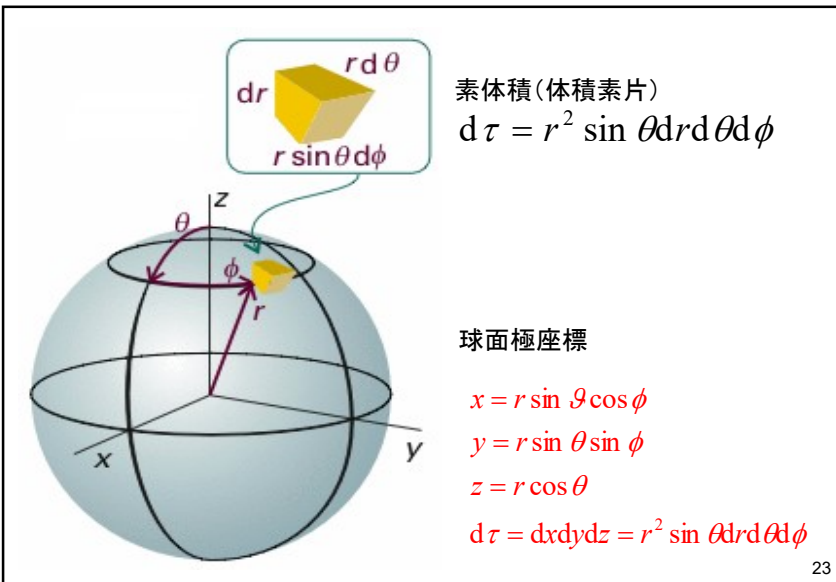
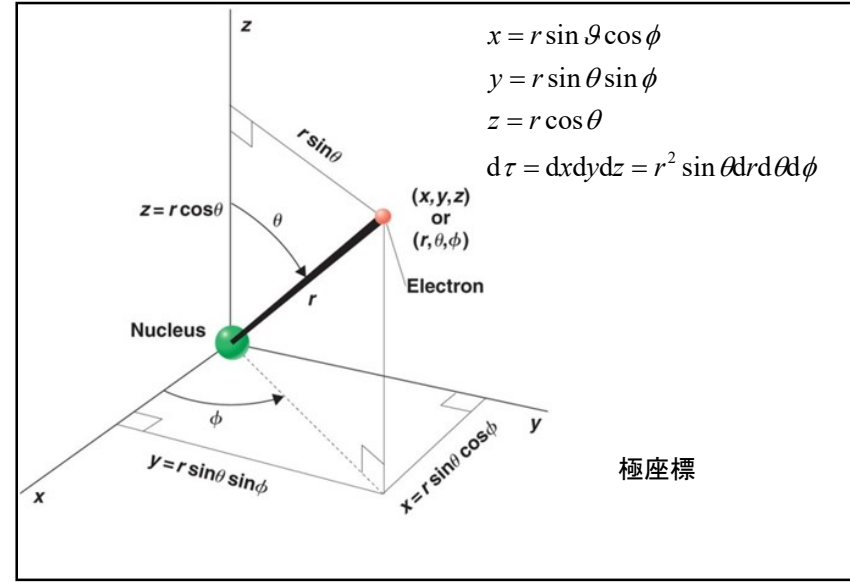
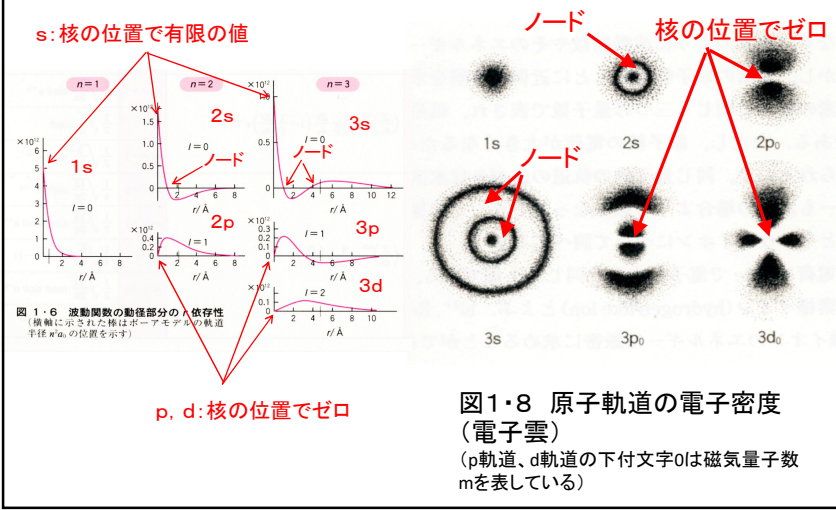


図 1・6 波動関数の動径部分の  $r$  依存性  
(横軸に示された棒はボーアモデルの軌道半径  $n^2 a_0$  の位置を示す)

18





1sオービタルの動径分布関数

1sオービタルは

$$\psi_{1s} = \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

であるから、

$$P_{1s}(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

$r^2$ の項は $r \rightarrow$ 大で増大するが、

指数関数項 $\exp(-2Zr/a_0)$ は $r \rightarrow$ 大で急速に減少し、 $r \rightarrow \infty$ でゼロとなる。

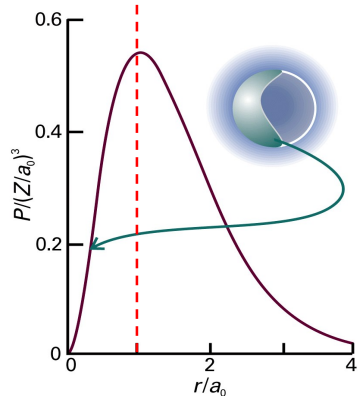
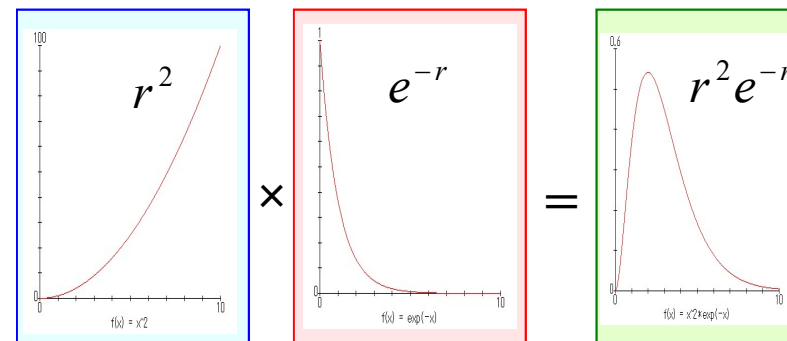


Figure 10-14 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula 動径分布関数P



$r^2$ の項は $r \rightarrow$ 大で増大するが、

指数関数項 $\exp(-2Zr/a_0)$ は $r \rightarrow$ 大で急速に減少し、 $r \rightarrow \infty$ でゼロとなる。

したがって、これらの積 $r^2 \exp(-2Zr/a_0)$ は極大値をもつ。

極大点では  $\frac{dP(r)}{dr} = 0$  である。

$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( 2r e^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2 \left( -\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} 2r \left( 1 - \frac{Z}{a_0} r \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

水素原子、すなわち $Z=1$ のときは  $r = a_0$  (ボーア半径: 52.9 pm) で極大となる。

基底状態の水素原子で、電子が見い出される確率が最も高い最大確率の半径はボーア半径 $a_0$ である。

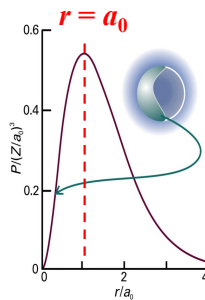


Figure 10-14 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

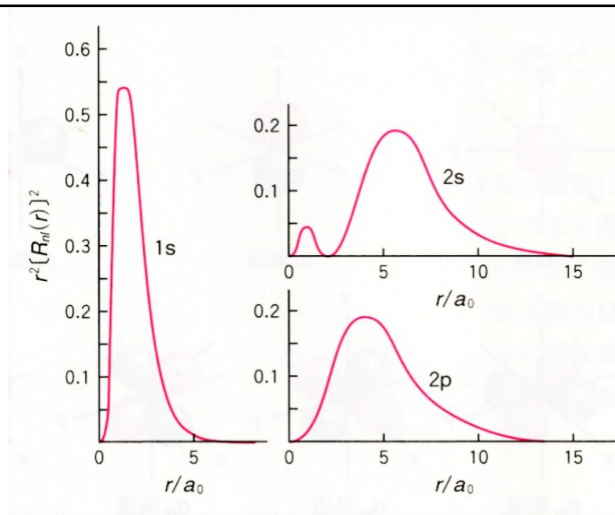


図1・9 1s、2s、2p軌道の動径分布関数

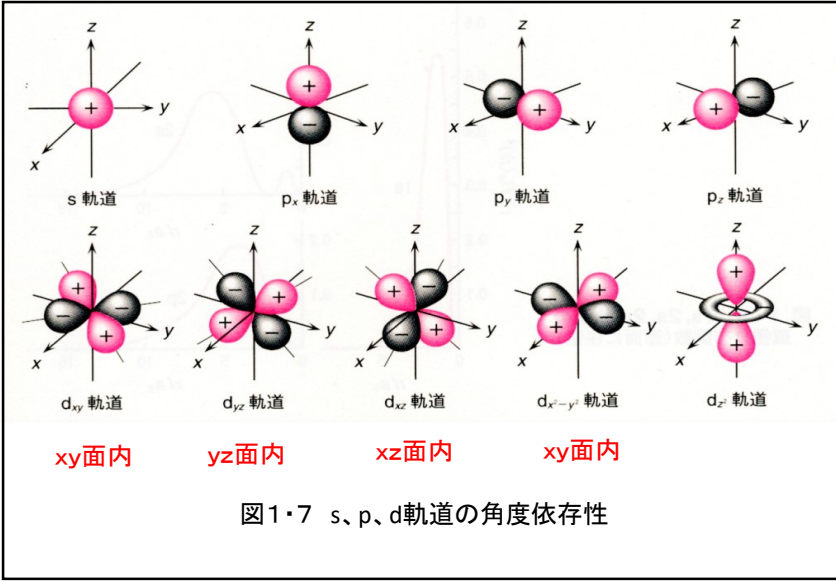


図1・7 s、p、d軌道の角度依存性

イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー*I*は、その元素の原子の基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を1個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、量子数 *n* だけに依存し、次式で表される。

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} hcR_H \quad R_H: \text{リュードベリ定数}$$

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、

$$I = hcR_H$$

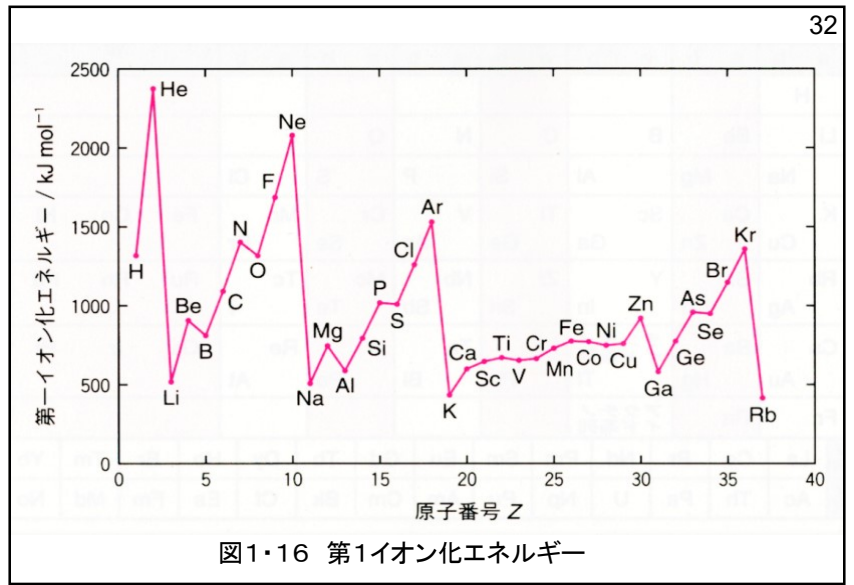
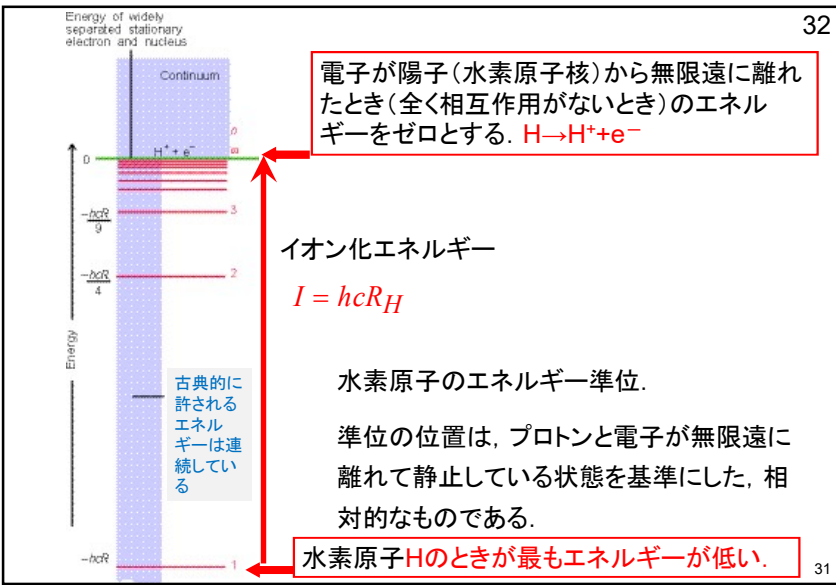
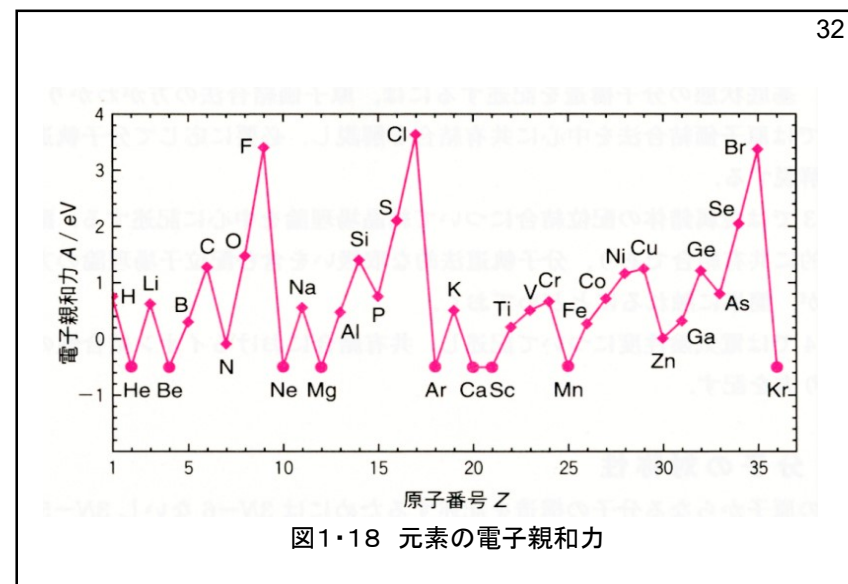
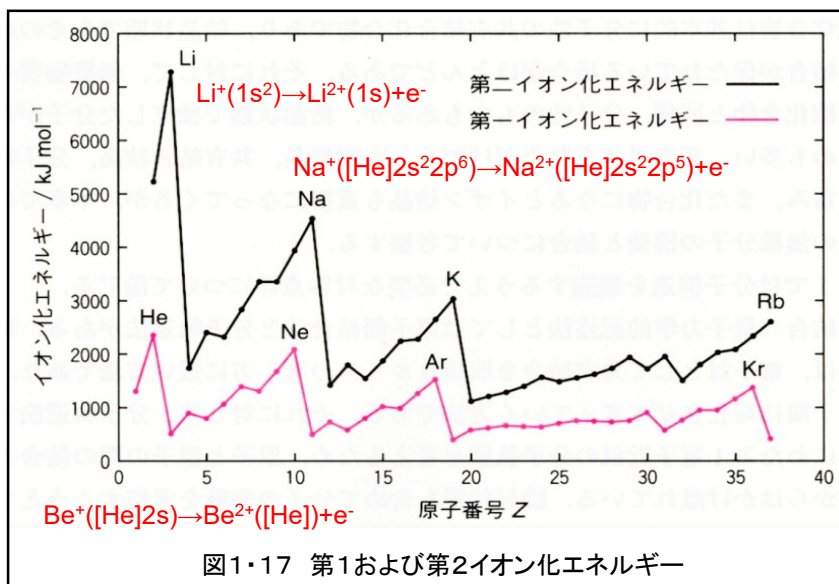
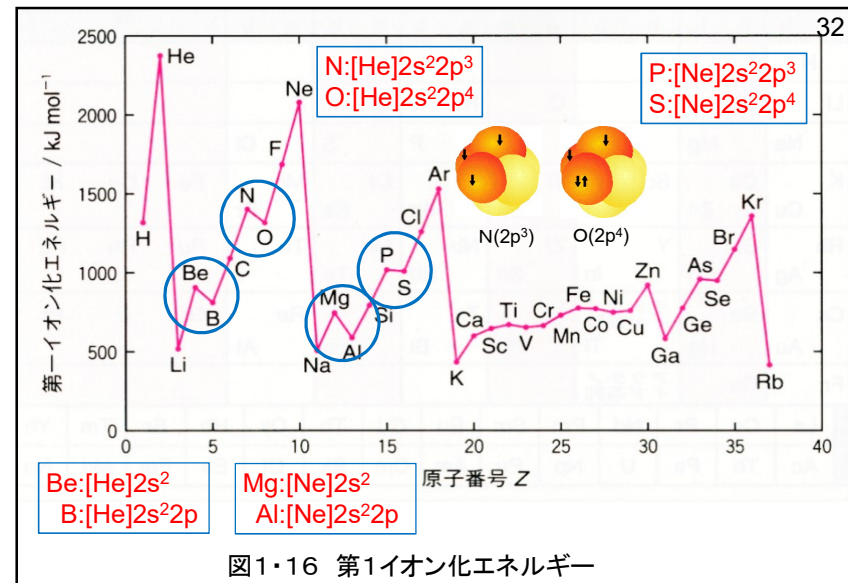
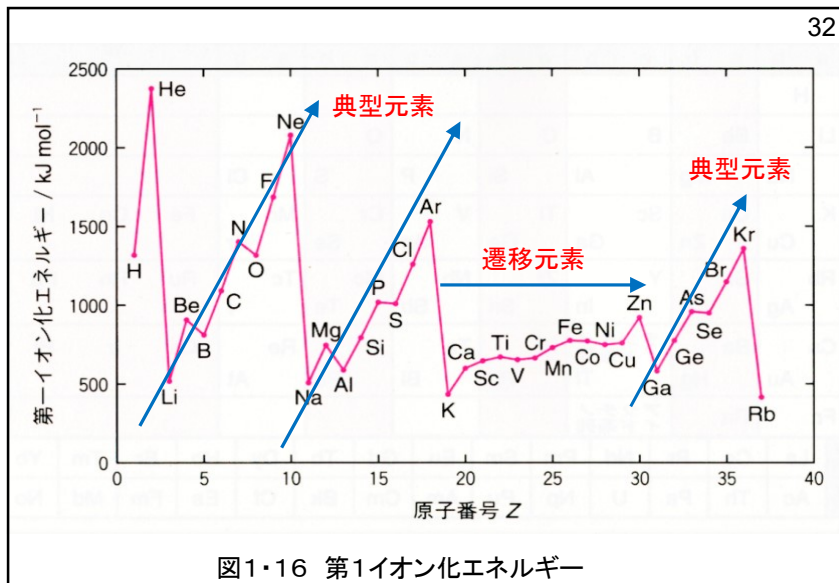


図1・16 第1イオン化エネルギー

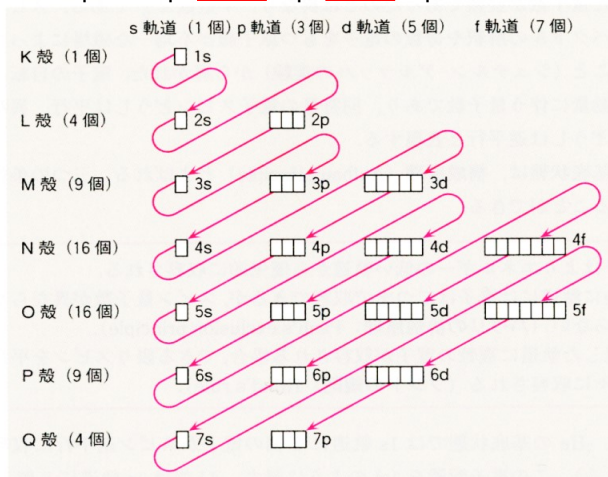




### 1・7 多電子原子の電子配置

21

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \dots$$



エネルギーの異なる3つのエネルギー準位があるのではない。  
近い位置に描かれた準位のエネルギーは等しい。

23

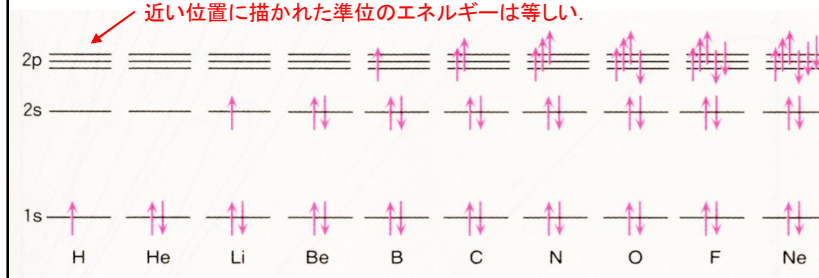
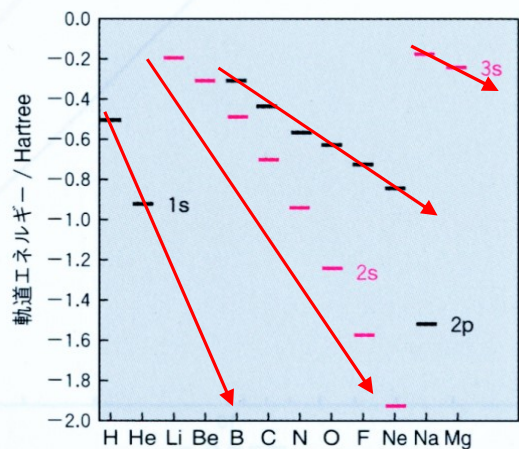


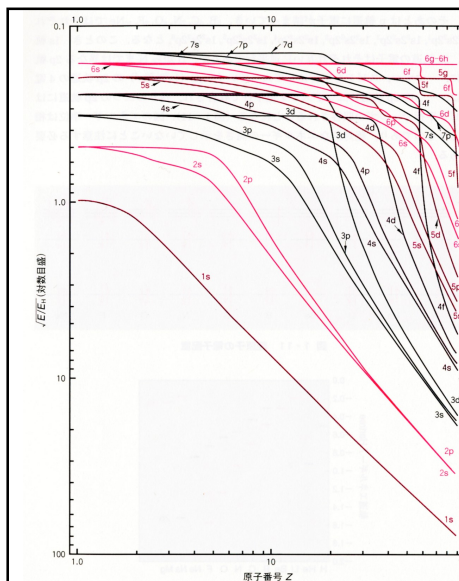
図 1・11 軽原子の電子配置



23

原子核の電荷が増えるとクーロン引力が大きくなり軌道エネルギーの値は大きなマイナスの値になり、グラフからスケールアウトする。

図 1・12 軌道のエネルギー準位の原子番号による変化



24

図1・13 軌道エネルギーの原子番号による変化

| 期 | 族 | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d | 6f | 7s | 7p | 7d | 7f |
|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 1 | 1  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 2 | 2 | 2  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 3 | 3 | 2  | 2  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 4 | 4 | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 5 | 5 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 6 | 6 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 7 | 7 | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

図1・3 基底状態の原子の電子配置

| 族        | I  | II | III        | IV | V  | VI | VII | VIII | 0  |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |  |
|----------|----|----|------------|----|----|----|-----|------|----|----|----|----|----|------------|----|----|----|----|----|--|
| 周期       | a  | b  | a          | b  | a  | b  | a   | b    |    |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |  |
| 1        | H  |    |            |    |    |    |     |      | He |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |  |
| 2        | Li | Be | B          | C  | N  | O  | F   |      | Ne |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |  |
| 3        | Na | Mg | Al         | Si | P  | S  | Cl  |      | Ar |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |  |
| 4        | K  | Ca | Sc         | Ti | V  | Cr | Mn  | Fe   | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge         | As | Se | Br |    | Kr |  |
| 5        | Rb | Sr | Y          | Zr | Nb | Mo | Tc  | Ru   | Rh | Pd | Cs | Ba | Hf | Ta         | W  | Re | Os | Ir | Pt |  |
| 6        | Cs | Ba | [ラントノイド系列] | Hf | Ta | W  | Re  | Os   | Ir | Pt | Rn | Au | Hg | [アクチノイド系列] | Pb | Bi | Po | At |    |  |
| 7        | Fr | Ra | [アクチノイド系列] |    |    |    |     |      |    |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |  |
| ランタノイド系列 | La | Ce | Pr         | Nd | Pm | Sm | Eu  | Gd   | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb         | Lu |    |    |    |    |  |
| アクチノイド系列 | Ac | Th | Pa         | U  | Np | Pu | Am  | Cm   | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No         | Lr |    |    |    |    |  |

図1・15 短周期表

元素の周期表 (2009)

| 族        | 1               | 2               | 3                   | 4               | 5               | 6               | 7               | 8               | 9               | 10              | 11              | 12               | 13               | 14               | 15               | 16               | 17               | 18               |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
|----------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1        | 1 H<br>1.008    | 2 He<br>4.003   |                     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| 2        | 3 Li<br>6.941   | 4 Be<br>9.012   |                     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| 3        | 11 Na<br>22.99  | 12 Mg<br>24.31  |                     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| 4        | 19 K<br>39.10   | 20 Ca<br>40.08  | 21 Sc<br>44.96      | 22 Ti<br>47.87  | 23 V<br>50.94   | 24 Cr<br>52.00  | 25 Mn<br>54.94  | 26 Fe<br>55.85  | 27 Co<br>58.93  | 28 Ni<br>58.69  | 29 Cu<br>63.55  | 30 Zn<br>65.38   | 31 Ga<br>69.72   | 32 Ge<br>72.64   | 33 As<br>74.92   | 34 Se<br>78.96   | 35 Br<br>79.90   | 36 Kr<br>83.80   |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| 5        | 37 Rb<br>85.47  | 38 Sr<br>87.62  | 39 Y<br>88.91       | 40 Zr<br>91.22  | 41 Nb<br>92.91  | 42 Mo<br>95.94  | 43 Tc<br>98.91  | 44 Ru<br>101.1  | 45 Rh<br>102.9  | 46 Pd<br>106.4  | 47 Ag<br>107.87 | 48 Cd<br>112.4   | 49 In<br>114.82  | 50 Sn<br>118.71  | 51 Sb<br>121.76  | 52 Te<br>127.6   | 53 I<br>126.91   | 54 Xe<br>131.3   |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| 6        | 55 Cs<br>132.91 | 56 Ba<br>137.33 | 57 La<br>138.91     | 58 Ce<br>140.12 | 59 Pr<br>140.91 | 60 Nd<br>144.24 | 61 Pm<br>144.91 | 62 Sm<br>150.36 | 63 Eu<br>151.96 | 64 Gd<br>157.25 | 65 Tb<br>158.93 | 66 Dy<br>162.50  | 67 Ho<br>164.93  | 68 Er<br>167.26  | 69 Tm<br>168.93  | 70 Yb<br>173.05  | 71 Lu<br>174.967 | 72 Hf<br>178.49  | 73 Ta<br>180.948 | 74 W<br>183.84 | 75 Re<br>186.207 | 76 Os<br>190.23 | 77 Ir<br>192.222 | 78 Pt<br>195.084 | 79 Au<br>196.967 | 80 Hg<br>200.59 | 81 Tl<br>204.38 | 82 Pb<br>207.2 | 83 Bi<br>208.980 | 84 Po<br>209 | 85 At<br>210 | 86 Rn<br>222 |
| 7        | 87 Fr<br>(223)  | 88 Ra<br>(226)  | 89-103<br>(287-298) | 104 Rf<br>(261) | 105 Db<br>(262) | 106 Sg<br>(266) | 107 Bh<br>(264) | 108 Hs<br>(277) | 109 Mt<br>(268) | 110 Ds<br>(271) | 111 Rg<br>(272) | 112 Uub<br>(285) | 113 Uut<br>(284) | 114 Uuq<br>(289) | 115 Uup<br>(288) | 116 Uuh<br>(289) | 117 Uuq<br>(294) | 118 Uuo<br>(294) |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| s-ブロック元素 |                 |                 | d-ブロック元素            |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                  | p-ブロック元素         |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| ランタノイド   |                 |                 | 57 La               | 58 Ce           | 59 Pr           | 60 Nd           | 61 Pm           | 62 Sm           | 63 Eu           | 64 Gd           | 65 Tb           | 66 Dy            | 67 Ho            | 68 Er            | 69 Tm            | 70 Yb            | 71 Lu            |                  |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| アクチノイド   |                 |                 | 89 Ac               | 90 Th           | 91 Pa           | 92 U            | 93 Np           | 94 Pu           | 95 Am           | 96 Cm           | 97 Bk           | 98 Cf            | 99 Es            | 100 Fm           | 101 Md           | 102 No           | 103 Lr           |                  |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |
| f-ブロック元素 |                 |                 |                     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |                  |                 |                  |                  |                  |                 |                 |                |                  |              |              |              |

(裏表紙) 長周期表

## 2章 分子の構造と結合

### 2・1 分子の対称性

#### 2・1・1 対称性と対称操作, 対称要素

**対称操作(symmetry operation):** 物体をある規則に従って移動させた前後で、その物体が同じ配向をとっているとき、この移動を対称操作という。代表的な対称操作には、**回転, 鏡映, および反転**がある。

**対称要素(symmetry element):** 幾何学的な意味での**線(line), 面(plane), 点(point)**であって、これらの対称要素に関して1つあるいはそれ以上の対称操作を行う。例えば回転(対称操作)はある軸(対称要素)の回りに実行する。



$C_2$ : 2回軸 6個  
 $C_3$ : 3回軸 4個  
 $C_4$ : 4回軸 3個

$n$ 回回転軸  
 $C_n: n = 360^\circ/\theta$   
 $\theta = 90^\circ$ のとき4回回転軸

Figure 12-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

立方体の対称要素の例。2回軸を6個, 3回軸を4個, 4回軸を3個持っている。回転軸を慣用の記号で示してある。

45

$C_4$ : 4回軸 3個

向かい合う2つの面の中心を結ぶ直線は $C_4$ .  
 面が6つあるので $C_4$ は3個

$n$ 回回転軸  
 $C_n: n = 360^\circ/\theta$   
 $\theta = 90^\circ$ のとき4回回転軸

Figure 12-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

立方体の対称要素の例。2回軸を6個, 3回軸を4個, 4回軸を3個持っている。回転軸を慣用の記号で示してある。

46

$C_3$ : 3回軸 4個  
 向かい合う2つの頂点を結ぶ直線は $C_3$ .  
 頂点が8つあるので $C_3$ は4個

$n$ 回回転軸  
 $C_n: n = 360^\circ/\theta$   
 $\theta = 120^\circ$ のとき3回回転軸

Figure 12-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

立方体の対称要素の例。2回軸を6個, 3回軸を4個, 4回軸を3個持っている。回転軸を慣用の記号で示してある。

47

$C_2$ : 2回軸 6個  
 向かい合う2つの辺の中心を結ぶ直線は $C_2$ .  
 辺が12あるので $C_2$ は6個

$n$ 回回転軸  
 $C_n: n = 360^\circ/\theta$   
 $\theta = 180^\circ$ のとき2回回転軸

Figure 12-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

立方体の対称要素の例。2回軸を6個, 3回軸を4個, 4回軸を3個持っている。回転軸を慣用の記号で示してある。

48

## 分子の対称性

35

| 対称操作                     | 記号*            | 対称要素      |
|--------------------------|----------------|-----------|
| 1) 恒等(identity)          | E              | 恒等要素      |
| 2) 回転(rotation)          | $C_n$          | n回回転軸     |
| 3) 鏡映(reflection)        | $\sigma (S_1)$ | 鏡面        |
| 4) 対称心による反転(inversion)   | $i (S_2)$      | 対称心(対称中心) |
| 5) 回映(improper rotation) | $S_n$          | n回回映軸     |

\*記号: シェーンフリースの記号

鏡映は1回回映( $S_1$ ), また対称心による反転は2回回映( $S_2$ )に等しい.  
対称操作は, 大きく分けると回転( $C_n$ )と回映( $S_n$ )に分けることができる. そ  
して, 回映対称( $S_n$ )を持たない分子はキラルである.

49

Table 12.1 The notation for point groups\*

35,72

|       |           |          |             |          |             |          |             |          |           |
|-------|-----------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-----------|
| $C_i$ | $\bar{1}$ |          |             |          |             |          |             |          |           |
| $C_s$ | $m$       |          |             |          |             |          |             |          |           |
| $C_1$ | 1         | $C_2$    | 2           | $C_3$    | 3           | $C_4$    | 4           | $C_6$    | 6         |
|       |           | $C_{2v}$ | $2mm$       | $C_{3v}$ | $3m$        | $C_{4v}$ | $4mm$       | $C_{6v}$ | $6mm$     |
|       |           | $C_{2h}$ | $2m$        | $C_{3h}$ | $\bar{3}$   | $C_{4h}$ | $4/m$       | $C_{6h}$ | $6/m$     |
|       |           | $D_2$    | 222         | $D_3$    | 32          | $D_4$    | 422         | $D_6$    | 622       |
|       |           | $D_{2h}$ | $mmm$       | $D_{3h}$ | $\bar{6}2m$ | $D_{4h}$ | $4/mmm$     | $D_{6h}$ | $6/mmm$   |
|       |           | $D_{2d}$ | $\bar{4}2m$ | $D_{3d}$ | $\bar{3}m$  | $S_4$    | $\bar{4}/m$ | $S_6$    | $\bar{3}$ |
| T     | 23        | $T_d$    | $\bar{4}3m$ | $T_h$    | $m\bar{3}$  |          |             |          |           |
| O     | 432       | $O_h$    | $m\bar{3}m$ |          |             |          |             |          |           |

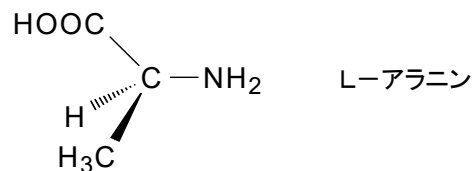
\* In the International system (or Hermann-Mauguin system) for point groups, a number  $n$  denotes the presence of an  $n$ -fold axis and  $m$  denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements of the same type but of different classes, as in  $4/mmm$ , in which there are three classes of mirror plane. A bar over a number indicates

点群の表記法: シェーンフリース系と国際(ヘルマン-モーガン)系

|           | n回回転軸 | 鏡面       | 軸に垂直な鏡面    |
|-----------|-------|----------|------------|
| シェーンフリース系 | $C_n$ | $\sigma$ | $\sigma_h$ |
| 国際系       | $n$   | $m$      | $/m$       |

50

### (1) 恒等 identity, E



#### 恒等操作

分子に対して何もしないという対称操作

- (1) この対称要素しか持たない分子が存在する.
- (2) 群の定義に, 恒等操作が必要である.

51

### (2) 対称軸のまわりの回転 rotation $C_n$

$$n = 2\pi/\theta$$

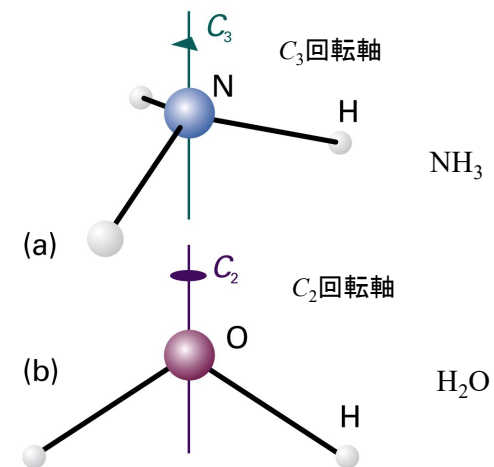


Figure 12-2  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

52

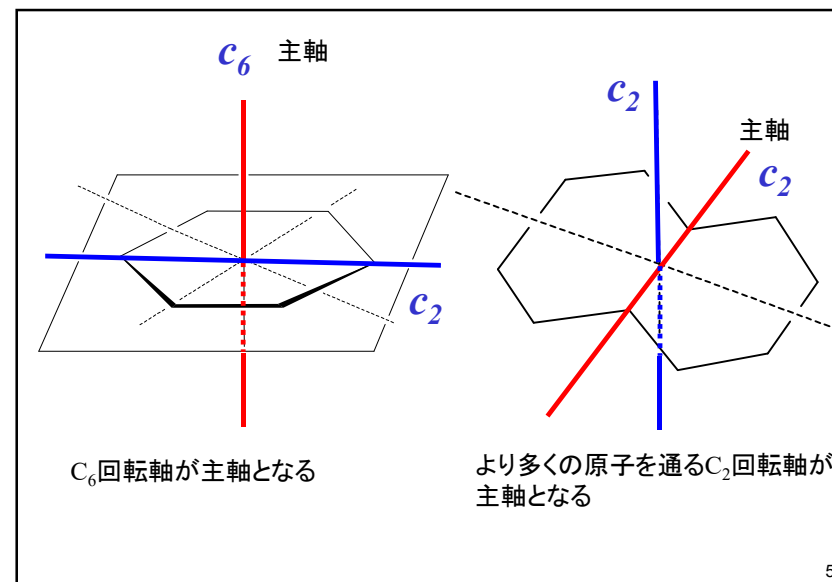


## 対称軸の選び方

### 主軸:

- (1) 1本の回転軸ではその軸を主軸とする.
- (2)  $n$ 本の回転軸があるとき, 最大の $n$ の軸を主軸とする.
- (3) 最大の $n$ を有する軸が複数のとき, 最も多くの原子を通過する軸を主軸とする.

53



## (3) 対称面での鏡映 reflection $\sigma$

36

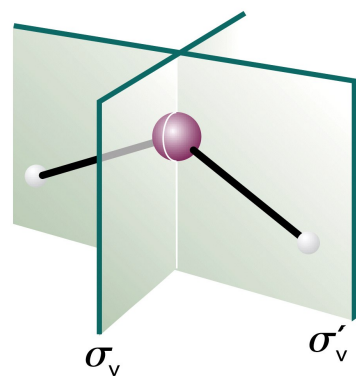
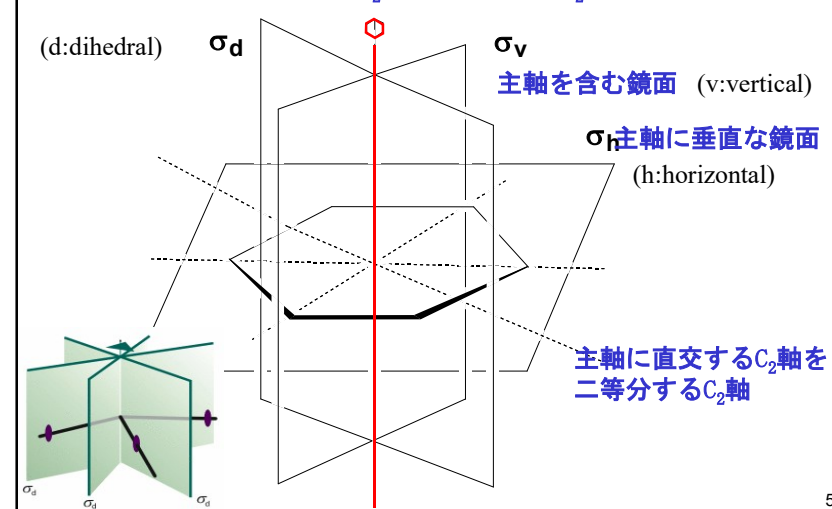


Figure 12.3  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$H_2O$ 分子は2つの鏡面を持つ。これらは両方とも垂直であり(つまり主軸を含む) $\sigma_v$ と $\sigma_v'$ である。

55

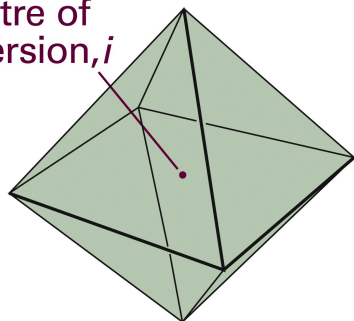
## 二等分鏡面: 主軸に直交する $C_2$ 軸を二等分する $C_2$ 軸と主軸とを含む鏡面



#### (4) 対称中心による反転 inversion $i$

39

Centre of inversion,  $i$



$H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , 正四面体は対称心を持たない。

球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ。

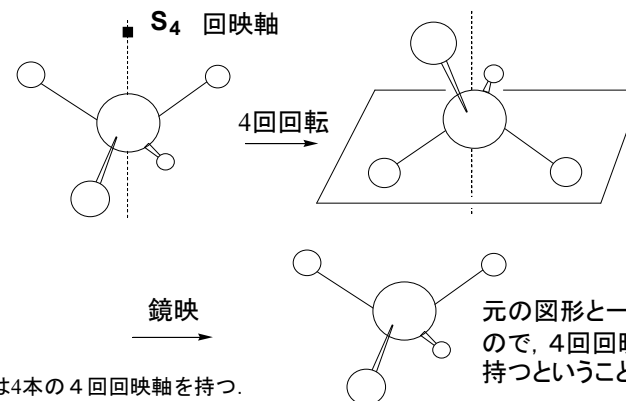
Figure 12-5  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

全ての点を分子の中心まで移動させ、さらに反対側に同じ距離移動させたとき、元の形と同じになる場合、この分子は対称心を持つ。

57

#### (5) 回映 improper rotation $S_n$

39

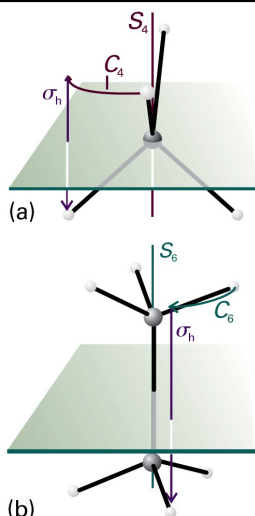


$CH_4$ は4本の4回回映軸を持つ。

元の図形と一致するので、4回回映対称を持つことができる。

$n$ 回回転の後、鏡映を行う対称操作を $n$ 回回映対称操作という。

58



回映軸

(a)  $CH_4$ 分子は4回回映軸( $S_4$ )を持つ。この分子を $90^\circ$ 回転させ、続いて水平面で鏡映させたあとの形はもとと区別できない。

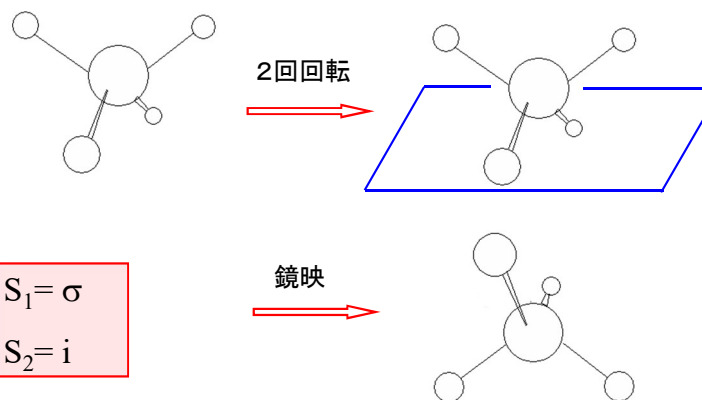
(b) エタンのねじれ形は $S_6$ 軸を持つ。これは、 $60^\circ$ 回転に続いて鏡映を行う。

Figure 12-6  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

59

#### 2回回映 $S_2$

39



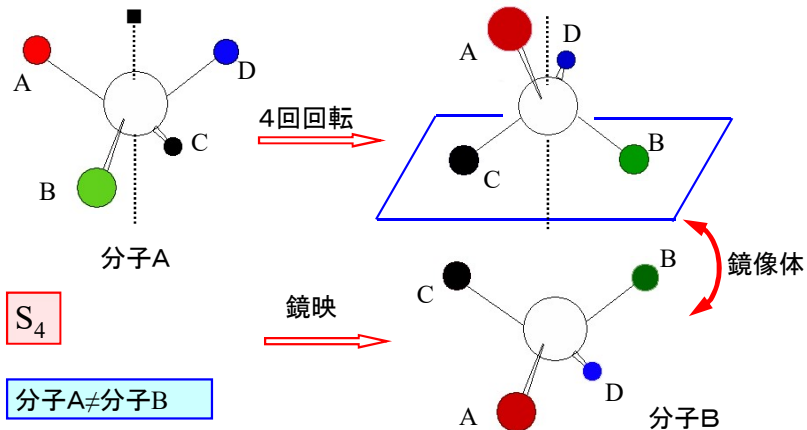
$$S_1 = \sigma$$

$$S_2 = i$$

2回回映対称は対称中心による反転と同じ対称操作である。1回回転は何もしないのと同じだから、1回回映対称は鏡映と同じ対称操作である。

60

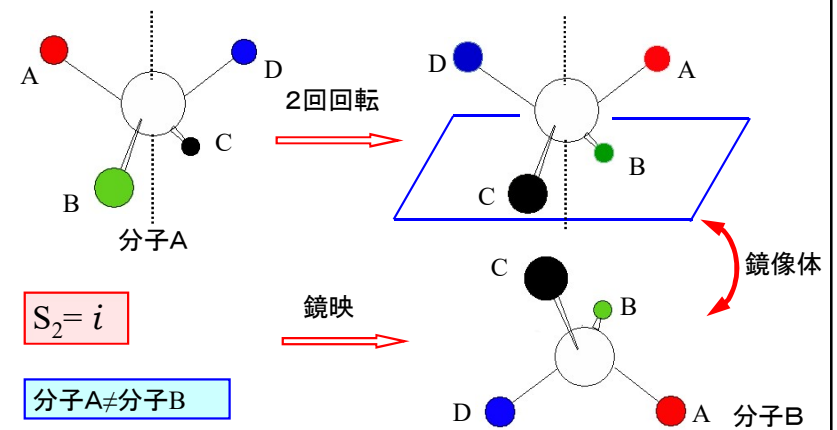
4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 39



この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は4回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。

61

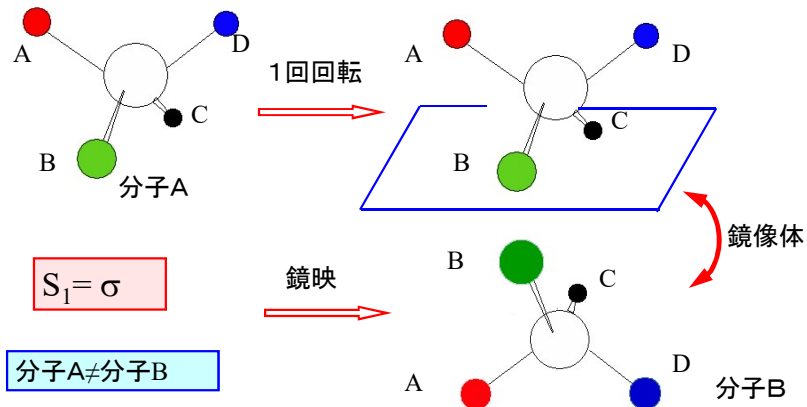
4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 39



この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は2回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。

62

4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 39

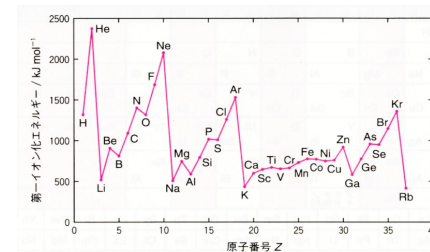


この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は1回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。

63

10月27日 学生番号 氏名

(1) 第1イオン化エネルギーの原子番号依存性から、基底状態の電子配置についてどのようなことが分かるか説明しなさい。



(2) 本日の授業について、疑問、質問、意見等を書いてください。