

## はじめに

高校時代、無機化学の分野ではともかくさまざまな元素と物質についてひたすら覚えるということが課題であったと思う。炭素を中心に、水素、窒素、酸素等比較的少数の元素を主に取り扱う有機化学と比べて、無機化学の取り扱う元素の数は膨大であり、近年非常な勢いで発展してきたが、学問上も有機化学に比べればまだまだ混沌としている。無機化学で学ぶべき事項はうんざりするほど多いと感じるかもしれない。しかし幸いなことに、100種以上ある元素の性質は全くばらばらではない。周期律表にしたがって元素を並べるとその性質の類似性と規則性がよく分かる。我々は周期律表を常に念頭において、元素と物質の性質を考えたい。もちろん覚えてもらわなければならないことも多いことはある程度覚悟しておいてほしいがかなりの事項は高校時代と重なっている。

さて、無機化学の有機化学に対する特徴は何であろうか。無機的という言葉は、日常「冷たい」とか「生命の感じられない」とかいう場合に使われる。確かに一般には、生命に関係ない金属元素などを含むものが無機物で、生命に関係する物質が有機物とされている。しかし、多くの金属元素が生命の維持に欠かせないことも知られるようになり、そして有機化学者も金属を含む化合物を日常的に扱うようになってきて、先の定義は崩れつつある。将来的には無機・有機の区別などなくなる日が来るかもしれない。いずれの学問も物質化学の基本となるものであるが特にこの無機化学では物質化学の基礎的な事項(大半は高校時代に勉強したことだが新しい内容も結構含まれるであろう。)を整理し、その上で典型元素の化合物全般について、代表的な物質を紹介することを通して概観する。本講義に引き続き、無機化学 II も履修してもらえば無機化学の一通りを学ぶことができる。高校までの化学や基礎化学I(または基礎化学 A)で習った内容も多少含むがその部分は復習と思ってほしい。ぜひ良い成績で修得されることを希望している。

### 講義内容

#### 基礎事項

- 1 元素と原子の起源、原子核反応と原子力
- 2 周期表と元素の性質の周期性、電子配置
- 3 電子の軌道と波動関数、共有結合
- 4 ルイス構造式(電子式)とVSEPR理論
- 5 混成軌道と多重結合、分子軌道法
- 6 固体と結晶の基礎(イオン結晶、金属と半導体の構造と性質)
- 7 酸化還元反応と酸塩基反応

#### 物質の性質

- 8 単体の性質と構造
- 9 単体の反応、化合物の成り立ち、命名の基礎
- 10 固体化合物の性質 イオン結晶と共有結合性結晶の例
- 11 水素の化合物 イオン性と分子性 三中心結合
- 12 分子性酸化物とオキソ酸
- 13 分子性ハロゲン化物、貴ガスの化合物
- 14 錯体と有機金属
- 15 生物無機化学と講義総括

#### ポイント

ノートをしっかりとる(配付資料は単なる資料)

復習(小テストのためにも。)

<http://www.ml.seikei.ac.jp/tsubomura/education/index.htm> を参考に

## 0 序

国語辞典によれば

有機物 1 生体内で生命力によって作られる物質。 2 有機化合物。

無機物 1 有機物を除いたすべての物質。水、空気、鉱物質など。 2 無機化合物と単体。

(国語大辞典(新装版)小学館)

よって無機物は生物と関係ないもの ← 本来の定義

しかし前ページの表にあるように多くの元素が生物の働きに重要である。最近の定義では有機物は主に炭素からなる化合物ということになっているが、その定義では有機物とも無機物ともいえないような物質が数多く研究されている。今後は有機物と無機物の境界はますますなくなっていくと思われる。

この講義でのテーマ

これらのテーマを念頭において無機化学いや、化学の基礎を学んでいこう。

- 1 物質の性質は構造を反映
- 2 電子配置と周期表は化学の基本

## 1 元素と原子の起源

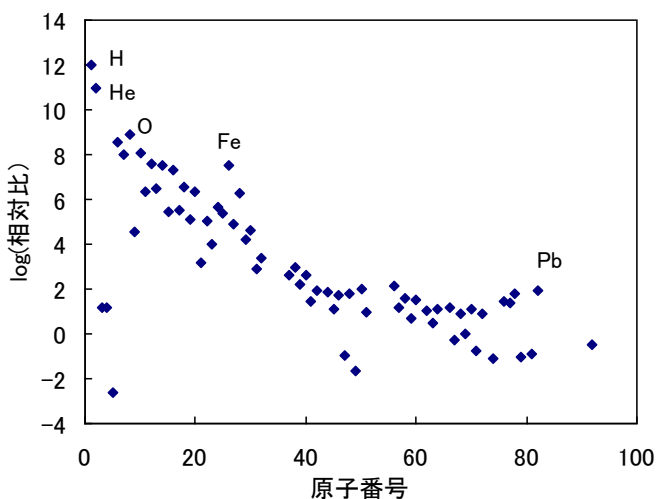
物質を構成する粒子 原子  $\supset$  { 陽子 proton, 中性子 neutron, 電子 electron }

原子核反応の際に放出される粒子  $\alpha$  粒子,  $\beta$  粒子,  $\gamma$  粒子, ニュートリノ(neutrino)

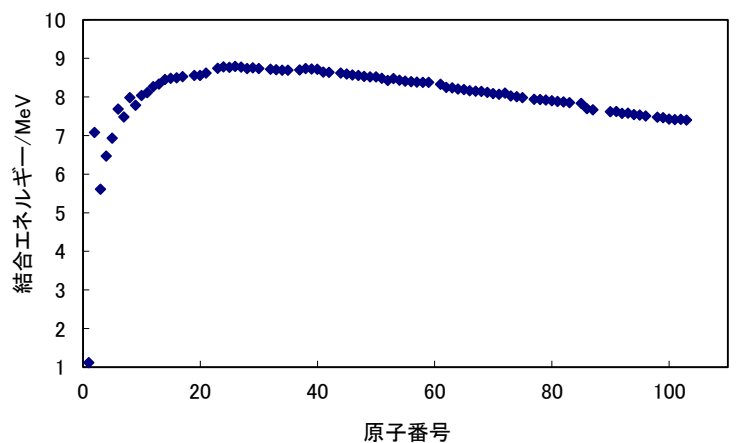
元素の分布(宇宙と地球表面、地球全体)

		宇宙と地球の平均元素存在比 (酸素を 1 とする)									
		O	Si	Mg	Fe	Al	Ca	Ni	Na	S	
全宇宙	比	1.0	0.047	0.042	0.028	0.0044	0.0023	0.0013	0.0020	0.017	
	順位	3	7	8	9	12	13	15	14	10	
全地球	比	1.0	0.375	0.351	0.257	0.0029	0.0021	0.018	0.013		
	順位	1	2	3	4	5	6	7	8		
地表付近	比	1.0	0.52	0.039	0.095	0.15	0.068	0.0002	0.015	0.0012	
	順位	1	2	8	4	3	5	24	6	15	

全宇宙の元素存在比



原子核の結合エネルギー(質量数あたり)



## 補足解説<sup>1</sup>

### 今回の学習目標

- 原子番号、質量数など原子の基礎的な数字の定義を着実に覚える
- 元素の起源を大まかに理解する
- 核融合、核分裂、原子核の崩壊反応の際の原子核反応式が書けるようになる。

### 原子の構成

原子は原子核と電子からなり、原子核は陽子 ( $1.7 \times 10^{-27} \text{kg}$ ) と中性子 (ほぼ陽子と同質量) からなる。電子の質量は  $9 \times 10^{-31} \text{kg}$  であり、陽子や中性子の質量の約 1/2000 しかない。元素記号の左下に原子番号、左肩に質量数を各習わしであり、陽子の数=原子番号、質量数=陽子の数と中性子の数の和となっている。

質量数  
原子番号 元素記号

なおこれらの粒子の他にもニュートリノ ( $\nu$ : 中性、質量極めて軽い) など様々な素粒子が知られている。

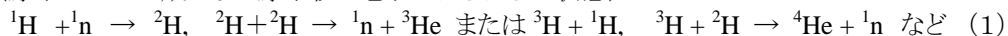
### 元素の起源

ビッグバン<sup>2</sup> 137 億年前

10<sup>-6</sup> 秒後 10<sup>12</sup>K “クオークのスープ”

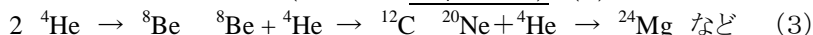
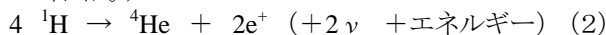
1 秒後 陽子 1H と中性子 1n のみ存在

3 分後 10<sup>9</sup>K (原子がまだ生成しない原子核と電子がばらばらの状態)



このような反応により、まず水素とヘリウム原子核ができ、さらにこれらから Be や Li 等の軽い元素が少量できた。(H89% He11%)

その後数十万年の間にひきつづき原子核反応が起こって、いくつかの元素ができると共に電子と結合し原子となった。星の誕生 さらに星が誕生すると核融合反応が進行しさまざまな元素が生成されるようになった。(この過程はかなり複雑であるので省略<sup>3</sup>。)



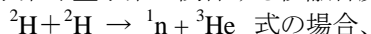
まとめてごくおおざっぱに言えば、ビッグバン後(1)のような反応が進行して軽い元素ができ、さらに星の内部で様々な元素が生成したことになる。現在でも水素とヘリウムが宇宙において最も多い元素であるのは、この宇宙の成り立ちを考えれば当然であると説明されている。

<sup>4</sup>He などは、ビッグバン直後に(星が生成する前に)宇宙で作られたものと、星の内部でできたものがあるが、大半はビッグバン直後に作られたと考えられている。なお、(2)式に見られる e<sup>+</sup> は陽電子と呼ばれ、電子の電荷が+になったものとする。陽電子は医療診断に用いられている。

### 核融合と核分裂

例えば上記の重水素二つが反応して中性子1つと <sup>3</sup>He が生成する反応は、核融合と呼ばれる反応の例である。この時に莫大なエネルギーが生成する。太陽の中ではこのような反応が現在も進行しエネルギーを生み出しているのである。普通の化学反応の際には質量保存の法則がなりたち、反応する前と後では物質の総質量は不変である。しかし、原子核反応の場合、つまり元素が変換するような反応の場合は、以下で説明するとおり質量が減少することがある(質量欠損)。その減少分はエネルギーに変化するのである。これにより莫大なエネルギーが生成する。

水素や重水素が関係する核融合反応には様々な反応があるが、例えば



反応前の質量 重水素 2 個  $2.014102\text{g} \times 2 = 4.028204\text{g}$

反応後の質量 中性子1個と 3ヘリウム1個  $1.008665 + 3.016029\text{g} = 4.024694\text{g}$

となり、3ヘリウムが1モル生成するたびに約 0.0035g 質量が減る。アインシュタインの式  $\Delta E = \Delta mc^2$  によると生成するエネルギーは  $0.0035 \times 10^{-3} \text{kg} \times (3.0 \times 10^8 \text{m/s})^2 = 3 \times 10^{11} \text{J} = 3 \times 10^8 \text{kw} \cdot \text{s} \approx 10^5 \text{kwh}$  となる。家庭での1ヶ月の電力使用量の平均は 300kwh くらいらしいので、4gの重水素から取り出したエネルギーは 300軒の家庭の1ヶ月分の電気使用量に相当するということになる。

<sup>1</sup> Shriver, Atkins “Inorganic Chemistry”, Oxford

<sup>2</sup> <http://www.astro.ucla.edu/~wright/BBNS.html> など

<sup>3</sup> 実際には(2)式が直接起こることは少なく、一連の原子核反応が進むと正味(2)式が進んだと見なせる。

また、これとは異なり、核分裂と呼ばれる反応がある。これは重い原子核が軽い原子核に分裂するものである。例えば  $^{235}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{141}\text{Ba} + ^{92}\text{Kr} + 3^1_0\text{n}$  はウランを用いる原子炉内で起こっている様々な核分裂反応の1つである。このような核分裂の場合も核融合と同様に質量の減少が起こり、大きなエネルギーを得ることができるので原子力発電所で我々はこのようなエネルギーを利用している。このとき反応が始まるためには、中性子がある程度以上のスピードでウランとぶつかる必要がある。1個の中性子があたると3個の中性子が出てくることに注意せよ。これによって連鎖反応が起こり、爆発的に反応が進行するのである。1molの $^{235}\text{U}$ が放出するエネルギーは $10^{13}\text{J}$ 程度である。

### 放射能と原子核反応

上記のような大きなエネルギーを出す反応以外の原子核反応もある。これは放射性的同位元素と呼ばれる元素が自然に変化していく反応である。その場合は、莫大なエネルギーを出すわけではないが、 $\alpha$ 線とか $\beta$ 線とかと呼ばれる放射線を出すので生物にとって危険であることは認識しておく必要がある。例をあげると

$\alpha$ 崩壊 ( $\alpha$ 壊変とも言う)  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + ^4_2\text{He}$  なお、Uは92番、Thは90番、Paは91番元素である。

$\beta$ 崩壊 ( $\beta$ 壊変とも言う)  $^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} + e^-$

$^4_2\text{He}$ 原子核の流れを $\alpha$ 線、電子の流れを $\beta$ 線と言い、いずれも人体にとって危険である。

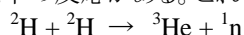
これらの反応は、一定の半減期を持って進行する。例えば最初の $^{238}\text{U}$ の反応は半減期が40億年である。1gの $^{238}\text{U}$ は $\alpha$ 線を出しながらゆっくり反応して $^{234}\text{Th}$ に変化していくが、40億年後に0.5となり、さらに40億年後に0.25gとなる。2番目の $^{234}\text{Th}$ の反応の半減期ははるかに短く24日である。

以降は自習課題

### 原子核の結合エネルギー

核融合によって小さな原子核から大きな原子核が生成するときも、また核分裂によって大きな原子核から小さな原子核が生成するときも大きなエネルギーが放出されるのはなぜであろうか。これは不思議に思うかもしれないが、結合エネルギーで説明できる。(ここでいうのは原子核の結合エネルギーであり、通常の化学結合における原子と原子の間の結合エネルギーのことではない。)ここは分かりにくいかもしれないので少し詳しく解説する。

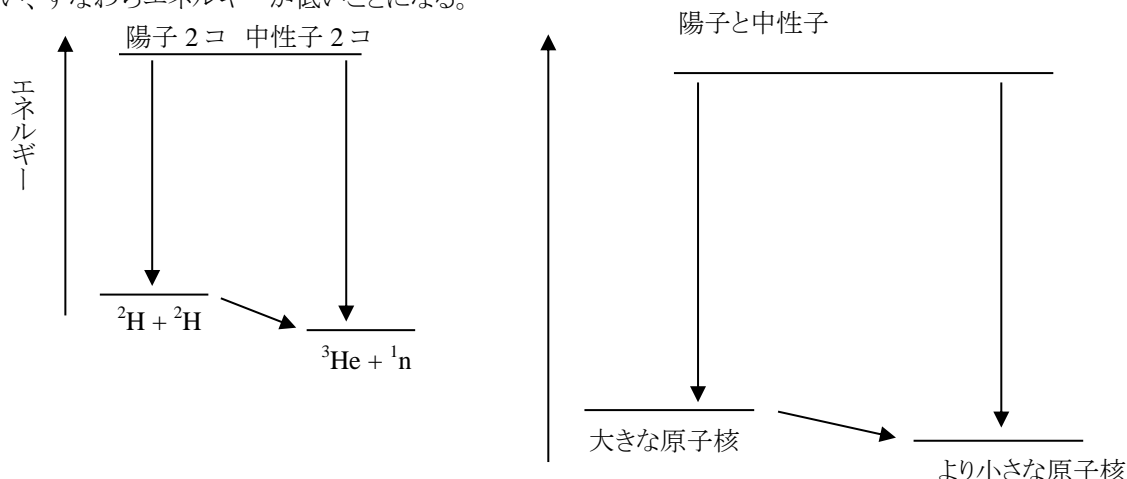
例えば以下の反応がある。これらの原子核の構成粒子の数は下記のとおり。



陽子     1   1        2   0

中性子   1   1        1   1

反応前にせよ後にせよ、これらは陽子2コと中性子2コからできている。一般に原子核の質量はそれぞれの構成粒子(陽子と中性子)の質量をあわせたものよりも小さい。つまり、陽子と中性子が結合して原子核をつくると質量が減り、すなわちその分( $\Delta E = \Delta mc^2$ )エネルギーを放出することになる。この放出するエネルギーを結合エネルギーと呼ぶ。上記の反応でエネルギーが放出されるとすれば、重水素2コの状態よりも、 $^3\text{He}$ と中性子1個の状態の方が、質量が小さい、すなわちエネルギーが低いことになる。



右図は核分裂の場合である。核融合と異なり、より小さな原子核になるとエネルギーが低下する。よって、核分裂がおきやすいか、核融合がおきやすいかは、分裂もしくは融合のどちらの場合により結合エネルギーの大きな原子核になるかで決まる。結合エネルギーが大きな原子核が生成する方向に核反応は進むのである。よって原子核の結合エネルギーの大きさは原子核反応を考える上で重要な数値である。ただし、大きな原子核の場合は構成粒子数が多いので、結合エネルギーが大きいのは当然であるため、原子核間でこの結合エネルギーを比較する場合は、結合エネルギーを質量数で割って1質量数あたりの数値にして比較する必要がある。前ページの図はこの結合エネルギーを原子番号順にプロットしたものである。これを見れば小さい原子から大きな原子ができるとき、そしてウランなどの非常に重い元素が小さ

な原子に分裂するとき、それぞれ結合エネルギーが大きな元素になることが分かるであろう。鉄が全元素の中で結合エネルギーが最大になっており、このために地球上には鉄やニッケルなどの元素が多いと言われている。

#### 問題

1. 陽子の質量( $\approx$ 中性子の質量)を求めよ。
2. 電子の質量は  $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$  である。陽子の質量は電子の質量の何倍か
3.  ${}^2\text{H}$   ${}^{12}\text{C}$   ${}^{238}\text{U}$  原子核はそれぞれ何個の陽子と中性子から構成されているか。
4. 2 モルの重水素原子核から 1 モルの中性子と 1 モルのヘリウム質量数原子核が生成する際、何 J のエネルギーを放出することになるか。
5. 核融合、 $\alpha$  崩壊、 $\beta$  崩壊の原子核反応式の例を挙げよ。
6. 宇宙で水素、ヘリウム、鉄の存在量が多い理由は何か？