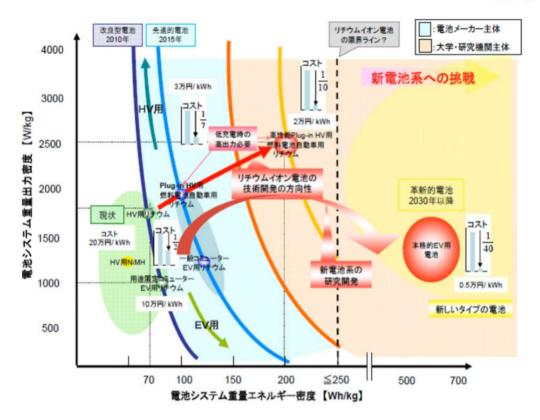
# 本動画講義のファイルを

- データとして保存すること
- 外部に動画講義を拡散すること

を固く禁じます。

約30秒後に 動画講義は自動的に始まります。

## 化学基礎 I



私が研究に係わっている次世代電池の研究について少し雑談します。

次世代電池に求められる性能の指標の一つは、エネルギー密度です。

エネルギーの単位は J ですが、

J=C·V 及び C=A·s 及び W=A·V

です。電池のエネルギー密度は、Jの単位を変換してWhで表します。その重量密度であれば Wh/kg となりますね。

このWh/kgは更に Wh/kg= Ah/kg x V

と変換できます。右辺第一項は電極の容量、第二項は電池の作動電圧です。高いエネルギー密度を有する次世代電池として、例えば

Li-S電池全固体電池空気電池などが注目されています。

工学研究科 マテリアル工学科 入山 恭寿 エ・9号館 519号室 iriyama@numse.nagoya-u.ac.jp



1. イオン化エネルギーと電子親和力 の定義をそれぞれ説明せよ

## イオン化エネルギー

基底状態にある気体(g)状原子から、真空中で電子1個を取り除いて陽イオンにするのに必要なエネルギー。温度は0K

$$A(g) \longrightarrow A^{+}(g) + e^{-}(g)$$
  $I = E(A^{+}, g) - E(A, g)$   $\pm g$   $\pm$ 

## 電子親和力

基底状態にある気体(g)状原子に、真空中で電子 1 個を与えるときに発生するエネルギー。温度は0~K。

$$A(g) + e^{-}(g) \longrightarrow A^{-}(g)$$
  $E_a = E(A,g) - E(A^{-},g)$  出発系 生成系

電子親和力は引き算の序列に注意!



2. ポーリングの電気陰性度  $(\chi)$  の考え方に基づき、下記のデータを用いてHの電気陰性度の値を見積もれ。ただし、Fの  $\chi$  = 4.00 とする。

HFの結合エネルギー: 566 kJ/mol H<sub>2</sub>の結合エネルギー: 436 kJ/mol F<sub>2</sub>の結合エネルギー: 158 kJ/mol

$$\Delta_{AB} = D_{AB} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B})$$
 イオン性エネルギー $(\Delta_{AB})$  = 結合の強さ $(D_{AB})$  一等核結合のエネルギーの平均電気陰性度の差  $\chi_A - \chi_B = \sqrt{\Delta_{AB}/96.5}$ 

 $H_2$ 、 $F_2$ の等核結合のエネルギー平均:  $\frac{1}{2}(436 + 158) = 297$ 

$$\Delta_{AB}$$
 = 566 - 297 = 269

$$\sqrt{\frac{269}{96.5}}$$
=1.67 フッ素と水素の電気陰性度の差

フッ素の電気陰性度を4.00とす 水素の電気陰性度は 4.00-1.67=2.33 と求められる

3. 気体のNaとClを考え、それが中性のガスとして存在する状態と、Na+(g)とCl-(g)の状態でいるときと、 どちらが安定であるかを説明せよ。ただし、原子 及び イオン間の相互作用は考えないとする。

Na の 第一イオン化エネルギー : 496 kJ/mo;

CI の 第一電子親和力 : 349 kJ/mol

以上から、Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> になると、

496 - 349 = 147 (kJ/mol)

だけ "不安定(エネルギーが高い状態)"となる。

もちろん、このNa+とCI-が結合(例えば結晶化)する際には、 別途安定化に寄与するエネルギーを考えます。 これはまた後半の講義で学びます。



## 2章 元素の性質と周期性

2.3 電気陰性度

2.3.2 電気陰性度と単体の結合性

2.3.3 電気陰性度と化合物中の結合性

2.4 酸化数と原子価

2.5 原子半径とイオン半径



# 電気陰性度と単体の結合性 (\* ここではオールレッドロコウの $\chi$ を参照ください) 一般的な傾向

電気陰性度が低い元素の結合 (電気陽性)

: 金属結合となる傾向がある

電気陰性度が高い元素の結合 (電気陰性)

: 共有結合(非金属)となる傾向がある

炭素 : 共有結合 非金属

ケイ素 : 共有結合 半導体

ゲルマニウム : 共有結合 半導体

スズ: 亜金属(半金属)

鉛 : 金属結合 金属

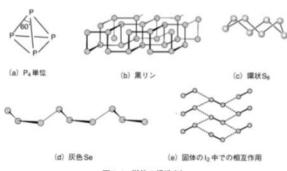


図2.4 単体の構造(2)

Н	100	me T					He
2.20							5.5
3.06							
2.20							
Li	Be	В	С	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
0.97	1.47	2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	5.10
Na	Mg	Al	Si	P	S	CI	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
1.01	1.23	1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.30
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
0.91	1.04	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	3.10
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
0.89	0.99	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
Cs	Ba	TI	Pb	Bi			
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02			
0.70	0.90	1.80	1.90	1.90			

0.97

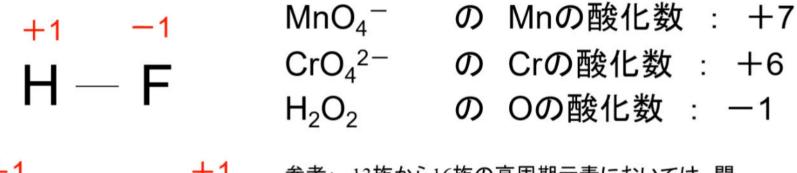
0.86

表 1・8 ポーリング yo. マリケン yu. オールレッド・ロコウ yap の電気除性度



## (形式)酸化数: 完全なイオン性で考慮(つまり、電気陰性度が大きな元素の方に電荷が100%偏るという考え方)

例  $H \rightarrow H^+ O \rightarrow O^{2-} F \rightarrow F^-$ 



参考: 13族から16族の高周期元素においては、閉殻のd 副殻やf 副殻からの遮蔽効果が小さいためにs 電子の貫入効果が大きくなり、エネルギーが低くなるために結合に使用できなくなる。このため、予想される酸化数よりも2だけ小さくなる傾向がある。例: 第15族のPについては $P_2O_5$  と  $P_4O_6$ の両者があるが、As,Sb,Biについては通常は $M_2O_3$ である。



\*ここではサンダーソンの考え方を紹介します

#### 部分電荷(δ): イオン性 + 共有結合性を考慮

サンダーソンの配位縮合モデル

計算ではサンダーソンが提唱する電気陰性度(S)の値を用いる

S<sub>b</sub>: 結合における平均的な電気陰性度

例: HF分子  $S_b = \sqrt{S_H S_F}$ 

 $\Delta S_c$ : 各元素が + 1 or -1 になるときの電気陰性度の"変化"

 $\Delta S = S_h - S$  : 結合における平均的な電気陰性度と 各元素の電気陰性度の差

 $\delta = \frac{\Delta S}{\Delta S_c}$  : 部分電荷

表 1·3 Sanderson による電気陰性度の値

元素	電気陰性度	ΔSc	元素	電気陰性度	ΔSc	元素	電気陰性度	ΔSc
Н	3.55	3.92	S	4.12	4.22	Cd	2.84	3.35
Li	0.74	1.77	Cl	4.93	4.62	Sn	3.09	3.16, 3.66
Be	1.99	2.93	K	0.42	1.35	Sb	3.34	3.80
В	2.93	2.56	Ca	1.22	2.30	Te	3.59	3.94
C	3.79	4.05	Zn	2.98	3.58	I	3.84	4.08
N	4.49	4.41	Ga	3.28	3.77	Cs	0.28	1.10
O	5.21	4.75	Ge	3.59	3.94	Ba	0.78	1.93
F	5.75	4.99	As	3.90	4.11	Hg	2.93	3.59
Na	0.70	1.74	Se	4.21	4.27	Tl	3.02	2.85
Mg	1.56	2.60	Br	4.53	4.43	Pb	3.08	3.21, 3.69
Al	2.22	3.10	Rb	0.36	1.25	Bi	3.16	3.74
Si	2.84	3.51	Sr	1.06	2.14			
P	3.43	3.85	Ag	2.59				

\*ここではサンダーソンの考え方を紹介します

#### 部分電荷(δ): イオン性 + 共有結合性を考慮

サンダーソンの配位縮合モデル

計算ではサンダーソンが提唱する電気陰性度(S)の値を用いる

例: HF分子

S<sub>b</sub>: 結合における平均的な電気陰性度

$$S_b = \sqrt{S_H S_F} = 4.52$$

$$\Delta S_H = 4.52 - 3.55 = 0.97$$

$$\Delta S_F = 4.52 - 5.75 = -1.23$$

$$\delta = \frac{\Delta S}{\Delta S_c}$$

H: 0.97/3.92 = 0.25

F: -1.23/4.99 = -0.25

表 1・3 Sanderson による電気陰性度の値

元素	電気陰性度	$\Delta S_{c}$	元素	電気陰性度	ΔSc	元素	電気陰性度	ΔSc
Н	3.55	3.92	S	4.12	4.22	Cd	2.84	3.35
Li	0.74	1.77	Cl	4.93	4.62	Sn	3.09	3.16, 3.66
Be	1.99	2.93	K	0.42	1.35	Sb	3.34	3.80
В	2.93	2.56	Ca	1.22	2.30	Te	3.59	3.94
C	3.79	4.05	Zn	2.98	3.58	I	3.84	4.08
N	4.49	4.41	Ga	3.28	3.77	Cs	0.28	1.10
O	5.21	4.75	Ge	3.59	3.94	Ba	0.78	1.93
F	5.75	4.99	As	3.90	4.11	Hg	2.93	3.59
Na	0.70	1.74	Se	4.21	4.27	TI	3.02	2.85
Mg	1.56	2.60	Br	4.53	4.43	Pb	3.08	3.21, 3.69
Al	2.22	3.10	Rb	0.36	1.25	Bi	3.16	3.74
Si	2.84	3.51	Sr	1.06	2.14			
P	3.43	3.85	Ag	2.59				

+0.25 -0.25

H - F'



第5回

\*ここではサンダーソンの考え方を紹介します

#### 部分電荷(δ): イオン性 + 共有結合性を考慮

サンダーソンの配位縮合モデル

計算ではサンダーソンが提唱する電気陰性度(S)の値を用いる

例: H<sub>2</sub>O分子

S<sub>h</sub>: 結合における平均的な電気陰性度

$$S_b = \sqrt[3]{S_H^2 S_O} = 4.03$$

$$\Delta S_H = 4.03 - 3.55 = 0.48$$

$$\Delta S_o = 4.03 - 5.21 = -1.18$$

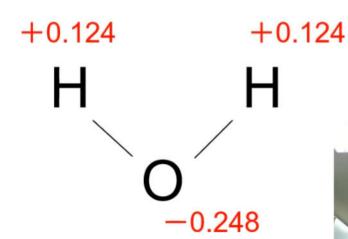
$$\delta = \frac{\Delta S}{\Delta S_c}$$

H: 0.48/3.92 = 0.124

O: -1.18/4.75 = - 0.248

表 1・3 Sanderson による電気陰性度の値

元美	素 電気陰性度	$\Delta S_{c}$	元素	電気陰性度	ΔSc	元素	電気陰性度	E ΔS <sub>c</sub>
Н	3.55	3.92	S	4.12	4.22	Cd	2.84	3.35
Li	0.74	1.77	Cl	4.93	4.62	Sn	3.09	3.16, 3.66
Be	1.99	2.93	K	0.42	1.35	Sb	3.34	3.80
В	2.93	2.56	Ca	1.22	2.30	Te	3.59	3.94
C	3.79	4.05	Zn	2.98	3.58	I	3.84	4.08
N	4.49	4.41	Ga	3.28	3.77	Cs	0.28	1.10
0	5.21	4.75	Ge	3.59	3.94	Ba	0.78	1.93
$\mathbf{F}$	5.75	4.99	As	3.90	4.11	Hg	2.93	3.59
Na	0.70	1.74	Se	4.21	4.27	TI	3.02	2.85
M	g 1.56	2.60	Br	4.53	4.43	Pb	3.08	3.21, 3.69
Al	2.22	3.10	Rb	0.36	1.25	Bi	3.16	3.74
Si	2.84	3.51	Sr	1.06	2.14			
P	3.43	3.85	Ag	2.59				





# 各種元素の電子親和力

表 1・7 主族元素の電子親和力,  $E_a/(kJ \text{ mol}^{-1})^{\dagger}$ 

HER	123 122						He
72							-48
Li	Be	В	C	N	O	F	Ne
60	$\leq 0$	27	122	-8	141	328	-116
					-780		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤0	43	134	72	200	349	-96
						H 27-12	
K	Ca	Ga	Ge	$\mathbf{As}$	Se	Br	Kr
48	2	29	116	78	195	325	-96
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	A) SI IS ON	Xe
47	5	29	116	103	190	295	-77

<sup>† 1</sup>番目の値は中性原子からイオン $X^-$ が生成する反応に、2番目の値は $X^-$ から $X^{2-}$ が生成する反応に対応する.

酸素イオンは、O<sup>2-</sup>と一般的には考える。一方、 Oの第一電子親和力は +141 kJ/mol であるが、 Oの第二電子親和力は -780 kJ.mol である。 つまり、O<sup>2</sup>-はエネルギー的には不安低である。



表 3.11 種々の固体酸化物における酸素の部分電荷

化合物	$-\delta_0$	化合物	$-\delta_0$	化合物	$-\delta_0$	化合物	$-\delta_0$	
Cu₂O	0.41	BeO	0.36	BaO	0.68	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	
$Ag_2O$	0.41	PbO	0.36	$Ga_2O_3$	0.19	$CO_2$	0.11	
Li <sub>2</sub> O	0.80	SnO	0.37	$Tl_2O_3$	0.21	$GeO_2$	0.13	
Na <sub>2</sub> O	0.81	FeO	0.40	$In_2O_3$	0.23	$SnO_2$	0.17	
$K_2O$	0.89	CoO	0.40	$B_2O_3$	0.24	$PbO_2$	0.18	
$Rb_2O$	0.92	NiO	0.40	$Al_2O_3$	0.31	SiO <sub>2</sub>	0.23	
Cs <sub>2</sub> O	0.94	MnO	0.41	$Fe_2O_3$	0.33	$MnO_2$	0.29	
HgO	0.27	MgO	0.50	$Cr_2O_3$	0.37	$TiO_2$	0.39	
ZnO	0.29	CaO	0.56	$Sc_2O_3$	0.47	$ZrO_2$	0.44	
CdO	0.32	SrO	0.60	$Y_2O_3$	0.52	$HfO_2$	0.45	
CuO	0.32							

第5回

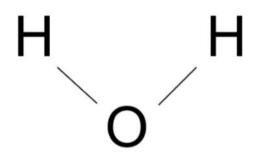
#### 原子価 及び 超原子価

原子価 : 原子が何個の他の原子と結合するかを表す数

14族から17族まででは、最高の原子価はそれぞれの族の番号が10を引いた値



15、16、17族元素がとる原子価は 4を越える場合がある。 このような原子価は超原子価と呼ばれる



例

NO<sub>3</sub>- : Nの原子価は "5" PF<sub>5</sub> : Pの原子価は "5" IF<sub>7</sub> : I の原子価は "7"

0 : 2

H : 1 🏮

N : 3



例

# 原子半径

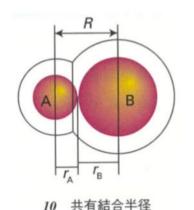
ファンデルワールス半径 : 原子間に結合がないときの最近接距離の半分

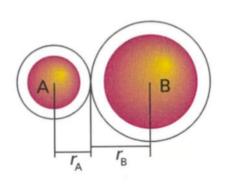
共有結合半径 : 同じ原子が単結合(共有結合)で結合した分子の核間距離の半分

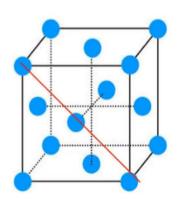
ファンデルワールス半径 > 共有結合半径

金属結合半径 : 金属結晶中の原子間距離の半分

(配位数に応じた補正が必要)







例: 面心立方格子の 対角線は、金属結合 半径の4倍



# 共有結合半径

周期律表で下にいくほど大きく、 右に行くほど小さくなく傾向がある (\* これまで見てきた 有効核電荷と主量子数の変化から類推できる)

#### 単結合 > 多重結合

例: C-C 間 1.54 Å > C=C 間 1.34 Å > C=C 間 1.21Å

#### 原子混成・配位数の影響

- ・s軌道の寄与が大きいほど半径は減少
- ・配位数が大きいと配位子間の反発で半径は減少

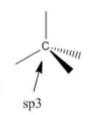
例: Cの共有結合半径 (単結合)

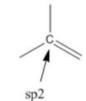
sp<sup>3</sup>混成(0.77) > sp<sup>2</sup> 混成(0.73)> sp 混成(0.70Å)

#### 共有結合半径(上段)と金属結合半径(下段)(Å)

Н								0								
0.37																
	Be 1.25 1.12											B 0.90	C 0.77	N 0.75	O 0.73	F 0.71
	Mg 1.45 1.60											A1 1.30 1.43	Si 1.18	P 1.10	S 1.02	Cl 0.99
K 1.96 2.35	Ca 1.97	Sc 1.64	Ti 1.47	V 1.35	Cr 1.30	Mn 1.35		Co 1.25	Ni 1.25	Cu 1.28					Se 1.17 1.40	Br 1.14
Rb 2.50	Sr 2.15	Y 1.82	Zr 1.60	Nb 1.47	Mo 1.40	Tc 1.35		Rh 1.34	Pd 1.37	Ag		In 1.67			Te 1.35	I 1.33
Cs	Ba	La	Hf	Та	w	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
2.72	2.24	1.88	1.59	1.47	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.44	1.55	1.71	1.75	1.82		
La 1.88	Ce 1.83	Pr 1.83		Pm 1.81	Sm 1.80		Gd 1.80	Тb 1.78	Dy 1.77	Ho 1.77		Tm 1.75	Yb 1.94	Lu 1.73		
Ac 1.90	Th 1.80	Pa 1.64	U 1.54	Np 1.55	Pu 1.59	Am 1.73			Cf 1.86	Es 1.86	110000	Md 1.94	No 1.94	Lr 1.71		

#### Hybridization of the carbon atom



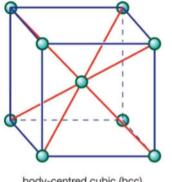


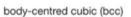


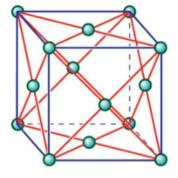


# 金属結合半径

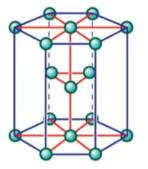
#### Common metallic crystal structures



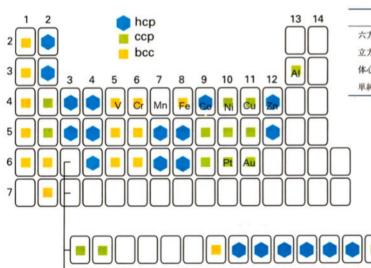




face-centred cubic (fcc)



hexagonal close-packed (hcp)



結晶構造	元 素
六方最密 (hcp)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
立方最密 (ccp)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pd, Pt
体心立方 (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, アルカリ金属
単純立方 (cubic-P)	Po

表2.6 共有結合半径(上段)と金属結合半径(下段)(Å)

H 0.37											0					
	Be 1.25 1.12											B 0.90	C 0.77	N 0.75	O 0.73	F 0.71
Na 1.54	Mg 1.45 1.60											Al 1.30 1.43	Si 1.18	P 1.10	S 1.02	C1 0.99
K 1.96 2.35	Ca 1.97	Sc 1.64	Ti 1.47	V 1.35	Cr 1.30	Mn 1.35	Fe 1.26	Co 1.25	Ni 1.25	Cu 1.28	Zn 1.20 1.37			As 1.22 1.39	Se 1.17 1.40	Br 1.14
Rb 2.50	Sr 2.15	Y 1.82	Zr 1.60	Nb	Mo 1.40	Tc 1.35	Ru 1.34		Pd 1.37	Ag	Cd 1.52	In 1.67	Sn 1.40 1.58		Te 1.35	I 1.33
Cs	Ba	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
2.72	2.24	1.88	1.59	1.47	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.44	1.55	1.71	1.75	1.82		
La 1.88	Ce 1.83	Pr 1.83	Nd 1.82	Pm 1.81	Sm 1.80	Eu 2.04	Gd 1.80	1000000	Dy 1.77		Er 1.76	Tm 1.75	Yb 1.94	Lu 1.73		
Ac 1.90	Th 1.80	Pa 1.64	U 1.54	Np 1.55		Am 1.73			Cf 1.86	Es 1.86	Fm 1.94		No 1.94	Lr 1.71		

ランタノイド、アクチノイドは金属結合半径のみを示す.

こちらについては、また後日の講義で ご紹介します



## イオン半径(典型元素)

# O<sup>2-</sup> 126 pm 値を混ぜて使わない (\* 140pm と算出されている表もある)

#### 表2.7 典型元素のイオン半径(Å)

Li <sup>+</sup> 0.90 0.73(4)	Be <sup>2+</sup> 0.59 0.41(4)	B <sup>3+</sup> 0.41 0.25(4)	C <sup>4+</sup> 0.30 0.29(4)	N <sup>3+</sup> 0.30 N <sup>3-</sup> 1.32(4) N <sup>5+</sup> 0.27	$0^{2-}1.26$ $1.24(4)$	F-1.19 1.17(4)
Na <sup>+</sup> 1.16 1.13(4)	Mg <sup>2+</sup> 0.86 0.71(4)	Al <sup>3+</sup> 0.675 0.53(4)	Si <sup>4+</sup> 0.540 0.40(4)	P <sup>3+</sup> 0.58 P <sup>5+</sup> 0.52 0.31(4)	$S^{2-}$ 1.70 $S^{4+}$ 0.51 $S^{6+}$ 0.43	Cl <sup>-</sup> 1.67 Cl <sup>7+</sup> 0.22(4)
K <sup>+</sup> 1.52 1.65(8)	Ca <sup>2+</sup> 1.14 1.26(8)	Ga <sup>3+</sup> 0.760 0.61(4)	Ge <sup>4+</sup> 0.670 0.530(4)	As <sup>3+</sup> 0.72 As <sup>5+</sup> 0.60	Se <sup>2-</sup> 1.84 Se <sup>4+</sup> 0.64	Br <sup>-</sup> 1.82 Br <sup>7+</sup> 0.39(4)
Rb <sup>+</sup> 1.66 1.75(8)	Sr <sup>2+</sup> 1.32 1.40(8)	In <sup>3+</sup> 0.94 0.76(4)	Sn <sup>4+</sup> 0.83 0.69(4)	Sb <sup>3+</sup> 0.90 Sb <sup>5+</sup> 0.74	$Te^{2-} 2.07$ $Te^{4+} 1.11$	I <sup>-</sup> 2.06 I <sup>7+</sup> 0.56(4)
Cs <sup>+</sup> 1.81 1.88(8)	Ba <sup>2+</sup> 1.49 1.56(8)	T1 <sup>3+</sup> 1.025 T1 <sup>+</sup> 1.64	Pb <sup>4+</sup> 0.915 Pb <sup>2+</sup> 1.33	Bi <sup>3+</sup> 1.17 Bi <sup>5+</sup> 0.90	Po <sup>4+</sup> 1.08 Po <sup>6+</sup> 0.81	At <sup>7+</sup> 0.76

カッコ内の数値は配位数を示す. カッコがついていない場合は6配位.







## イオン半径(遷移金属)

表2.8 遷移金属のイオン半径(Å単位)

Sc <sup>3+</sup> 0.885 1.010(8)	$Ti^{2+}$ 1.00 $Ti^{3+}$ 0.810 $Ti^{4+}$ 0.745	$\begin{array}{c} V^{2+} \; 0.93 \\ V^{3+} \; 0.780 \\ V^{4+} \; 0.72 \\ V^{5+} \; 0.68 \end{array}$	Cr <sup>2+</sup> 0.87(LS), 0.94(HS) Cr <sup>3+</sup> 0.755	Mn <sup>2+</sup> 0.81(LS), 0.97(HS) Mn <sup>3+</sup> 0.72(LS), 0.785(HS)	Fe <sup>2+</sup> 0.77(4), o 0.75(LS), 0.92(HS) Fe <sup>3+</sup> 0.69(LS), 0.785(HS)	Co <sup>2+</sup> 0.72(4HS), 0.79(LS), 0.885(HS) Co <sup>3+</sup> 0.685(LS), 0.75(HS)	0.69(4), 0.63(4SQ), 0.83	Cu <sup>+</sup> 0.74(4), 0.91 Cu <sup>2+</sup> 0.71(4), 0.71(4SQ), 0.87	Zn <sup>2+</sup> 0.74(4), 0.880
Y <sup>3+</sup> 1.040 1.159(8)	Zr <sup>4+</sup> 0.86 0.92(7) 0.98(8)	Nb <sup>3+</sup> 0.86 Nb <sup>4+</sup> 0.82 Nb <sup>5+</sup> 0.78	Mo <sup>3+</sup> 0.83 Mo <sup>4+</sup> 0.790 Mo <sup>5+</sup> 0.75 Mo <sup>6+</sup> 0.73	Tc <sup>4+</sup> 0.785 Tc <sup>5+</sup> 0.74 Tc <sup>7+</sup> 0.70	Ru <sup>3+</sup> 0.82 Ru <sup>4+</sup> 0.760 Ru <sup>5+</sup> 0.705	Personal Lindon Street	Pd <sup>2+</sup> 0.78(4SQ), 1.00	Ag <sup>+</sup> 0.81(2), 1.14(4), 1.29	Cd <sup>2+</sup> 0.92(4), 1.09
La <sup>3+</sup> 1.172 1.300(8) 1.41(10)	Hf <sup>4+</sup> 0.85 0.97(8)	Ta <sup>3+</sup> 0.86 Ta <sup>4+</sup> 0.82 Ta <sup>5+</sup> 0.78	W <sup>4+</sup> 0.80 W <sup>5+</sup> 0.76 W <sup>6+</sup> 0.56(4) 0.74	Re <sup>4+</sup> 0.77 Re <sup>5+</sup> 0.72 Re <sup>6+</sup> 0.69 Re <sup>7+</sup> 0.52(4), 0.67	Os <sup>4+</sup> 0.770 Os <sup>5+</sup> 0.715 Os <sup>6+</sup> 0.685 Os <sup>7+</sup> 0.665 Os <sup>8+</sup> 0.53(4)	Ir <sup>3+</sup> 0.82 Ir <sup>4+</sup> 0.765 Ir <sup>5+</sup> 0.71	Pt <sup>2+</sup> 0.74(4SQ), 0.94 Pt <sup>4+</sup> 0.765	Au <sup>+</sup> 1.51 Au <sup>3+</sup> 0.82(4SQ), 0.99	Hg <sup>+</sup> 1.33 Hg <sup>2+</sup> 1.10(4) 1.16
Ac <sup>3+</sup> 1.26	_								

カッコ内の数値は配位数を示す。 カッコがついていない場合は 6 配位。 SQ:平面正方形構造, LS:低スピン状態, HS:高スピン状態(第二,三遷移金属は低スピン状態).



 $Fe^{2+}$ 

0.77(4),

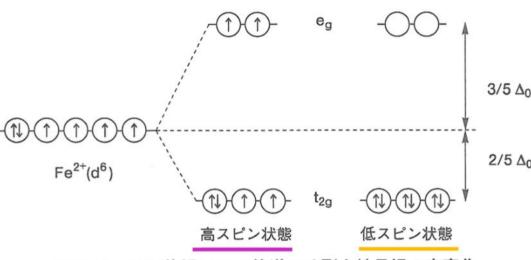
0.75(LS),

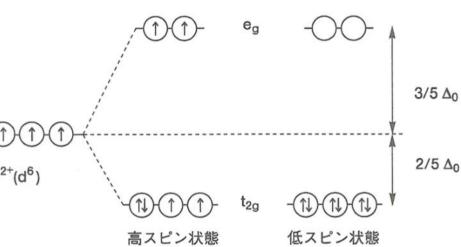
0.92(HS)

 $\mathrm{Fe^{3+}}$ 

0.69(LS),

0.785(HS)

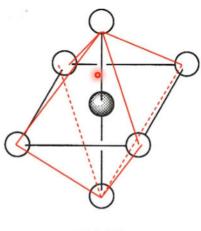








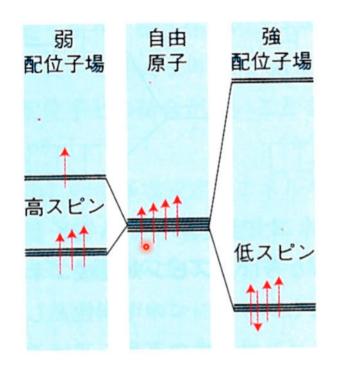
High Spin (高スピン)(\*不対電子が4) HS



6配位



#### 参考



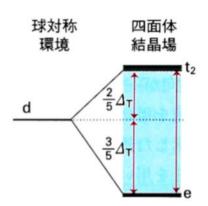
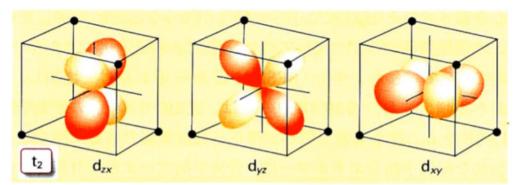


図 19・7 四面体錯体 の結晶場解析に構成原 理を適用するための軌 道エネルギー準位図



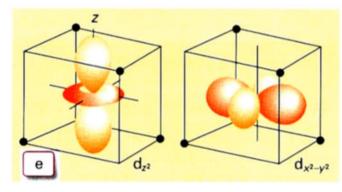


図 19・8 四面体結 四面体結 目場の効果によりの d 軌道は一対の e と t<sub>2</sub> 三重項の二組は で ると t を を を と t で で ると t で で ない を で で ない た が で か ない た が で い だ い ボー も 低い .



第4回

1. サンダーソンの考え方を用いて、講義で計算したHF以外に、HCI、HBr、HI の日の 部分電荷を求め、教科書 p 33の演習問題の解答と比較せよ。

2. Li の金属結合半径の値をもちいて、格子定数(Liは体心立法格子をとるので、そ の一片の辺の値)を計算せよ。

3. 金属結合半径、イオン半径についてそれぞれ説明せよ。

