

元素の性質

原子番号が1つずつ増えるだけなのに、元素の性質に周期性が生まれるのは、電子軌道(のエネルギー準位)が、不連続になっているから。

電気的中性の原理

1. 最外殻をきっちり電子で埋めること(希ガス型電子配置 = “閉殻構造”)

2. 電気的に中性であること

結合を作ること、両方の条件を満たそうとする。

- 金属は電子を手放し希ガス型電子配置(閉殻構造)になろうとする。
- 非金属は電子を獲得して希ガス型電子配置(閉殻構造)になろうとする。
- 水素は両方の性質を持つ。つまり、電子を手放せば陽イオンになる一方、電子を共有して閉殻構造になろうとする。

原子・イオンサイズに関する法則性

- 軌道は、原子番号が大きくなるにつれ、どんどん収縮する(核電荷が大きくなるため)
- 外殻軌道ほど半径が大きい。
- 電子がs軌道に新たに入る時に、最も軌道半径の変化が大きくなる。

原子サイズ

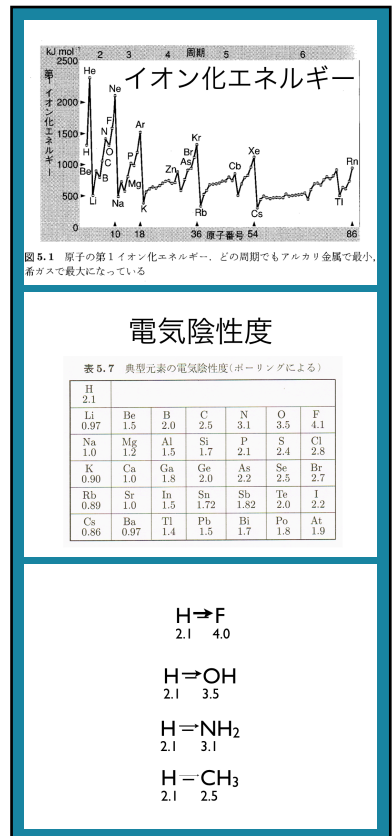
- 周期表を右に進むにつれ、同じ軌道に電子が入るだけなので原子半径は小さくなる。
- 周期表を下に行くほど、外殻軌道に電子が入るので原子半径は大きくなる。
- 希ガス→アルカリ金属で電子がs軌道に新たに入るので、原子半径が急増する。

イオンサイズ

- 金属元素では、最外殻電子を除去して陽イオン化すると、閉殻構造になり安定化する。原子番号が大きい分、希ガスよりさらに小さくなる。
- 非金属元素では、電子を追加して閉殻構造にすると安定化する。電子が増えるので半径は大きくなる。

イオン化エネルギーと電気陰性度

- イオン化エネルギー: 原子から電子を奪いにとってイオンにするのに必要なエネルギー。アルカリ金属は電子を手放し安いのでイオン化エネルギー小さい。希ガスは電子を取り除きにくいので、化学反応性に乏しい。



練習問題1

次の化学種を大きい順に並べよ。

1. Li, F, C
2. Cl, Br, I
3. Mg, Mg²⁺, Ca

- 電気陰性度: 原子がどれくらい電子を引き付けやすいかを表す相対的な目安。値が大きいほど、ほかの元素と結合した時に電子を強くひきよせる。2つの元素の電気陰性度の差が大きいとイオン結合になる。電気陰性度1.8ぐらいが金属元素と非金属元素を分ける境界。

気体の性質

実験装置の精度の向上のおかげで気体の性質が発見され、錬金術が化学に進化するきっかけとなった。気体の法則が、分子のどんな性質を反映しているかを順に紹介する。

アボガドロの法則

「同温度、同圧力において、同じ体積に含まれる分子の個数は等しい」

分子数と体積の関係。 $V = C \cdot n$ (Cは定数)

つまり、分子の個数だけが問題で、個々の分子の大きさは気体の体積には関係ない。液体であれば、例えば水1モル(18g)と、エタノール1モル(44g)を比べれば、もちろん後者のほうが体積は3倍ぐらい大きい。液体の中では、分子が密集していて、その体積を決めているのは分子の体積。逆に言えば、気体では分子が密集していないから、個々の分子の体積が問題にならない。

→高圧や低温など、気体の密度が高くなる場合には、気体の性質は理想的でなくなる。

アボガドロの法則の分子的解釈

分子量4mの分子Aと、分子量mの分子Bが同じ体積の容器に入っているとすると。同じ温度であれば、分子の質量(分子量)mが違っても分子の運動エネルギー E_k は同じ(エネルギーの等分配則)。

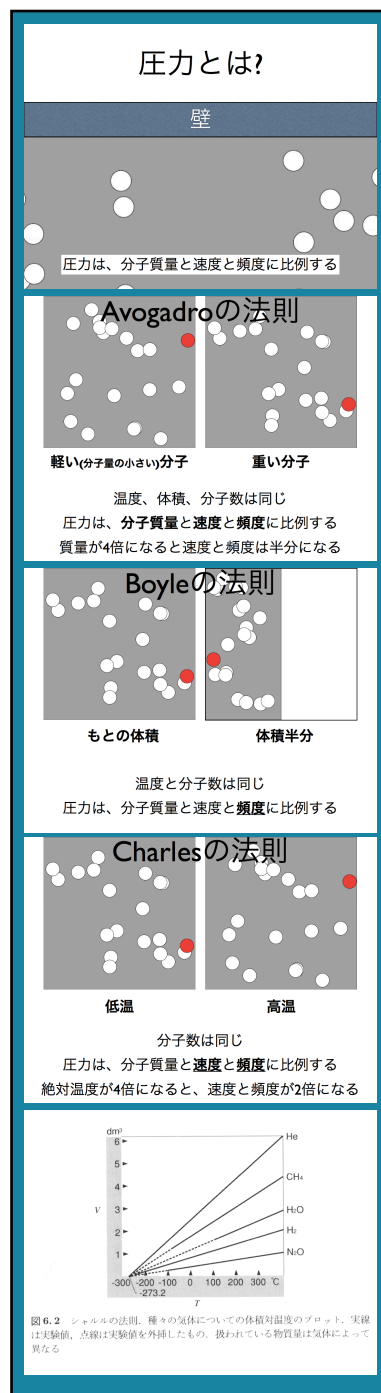
$E_k = \frac{1}{2}mv^2$ から、Aの速度は、Bの速度の半分である。壁に衝突する分子が壁に衝突

する時に加える撃力は、分子の運動量=質量×速度に比例するので、Aの撃力はBの倍である。しかし、Aは分子の速度が半分しかないので、衝突頻度が半分になり、結局AとBが壁に加える単位時間あたりの撃力=圧力は等しくなる。つまり、温度と体積が等しいなら、分子量にかかわらず圧力は等しい。

ボイルの法則

「気体は圧力に反比例して収縮する」

圧力と体積の関係。 $p \cdot V = A$ (Aは定数)



圧力とは、単位面積あたりに加わる力。力(単位はN)を面積で割ったもの。圧力の単位は $\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$ 。質量1 kgの物体を地球の重力(重力加速度 9.8 m s^{-2})下で支えるのに要する力は9.8 N。大気圧は $1013 \text{ hPa} = 101326 \text{ Pa}$ なので、 1 m^2 の面積を大気が押す力は、 101326 N 、 $10,000 \text{ kg}$ (10トン!) の物体を支える力と同じ。これは宇宙空間から地表までの大気の質量の和である。

ボイルの法則の分子的解釈

分子が壁にヒットすると、壁に撃力が加わる。壁に加わる力は、この撃力の和、圧力はそれを壁の面積で割ったもの。

気体容器の体積を半分にすると?

- 垂直壁: 個々の分子の与える撃力は変わらないが、往復する時間が半分になるので、衝突回数が倍増する。→圧力2倍。
- 水平壁: 個々の分子の与える撃力は変わらないが、面積が半分になる→圧力2倍。

結局すべての壁で圧力が倍増する。

シャルルの法則

「一定体積の気体の圧力は、温度に比例する」

温度と圧力の関係 $p = BT$

シャルルの法則の分子的解釈

分子の運動エネルギーは、温度に比例する。水の温度を 10°C 上げるのに要したエネルギーの倍のエネルギーを与えれば、水の温度は約 20°C 上がる。運動エネルギーは物体の速度の二

乗に比例する ($E_k = \frac{1}{2}mv^2$) から、温度(絶対温度)を2倍にすると、分子の速度は $\sqrt{2}$ 倍になる。気体容器の体積を変えずに絶対温度を倍にすると

と、分子の速度は $\sqrt{2}$ 倍になる。気体容器の体積を変えずに絶対温度を倍にすると

- 分子の速度が $\sqrt{2}$ 倍になるので、撃力が $\sqrt{2}$ 倍になる。
- 壁に衝突する頻度が $\sqrt{2}$ 倍になる。


その結果、圧力は2倍になる。

3つの法則の統合

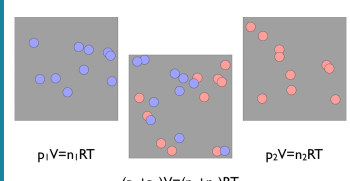
理想気体の状態方程式。Rは気体の種類によらない定数。つまり、どんな物質でも、ある温度、圧力での体積を測定すれば、その中に含まれる分子の数が直ちにわかる。どんな物質でも、気体にすれば、その質量と分子数から、分子量を求めることができる。

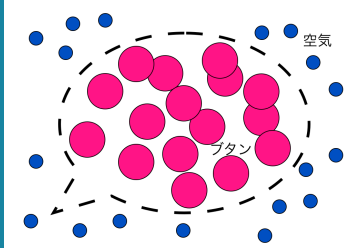
標準状態(273K 、 1気圧)での気体1モルの体積は 22.4 L 。

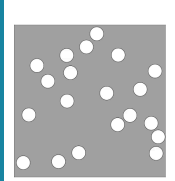
浮力



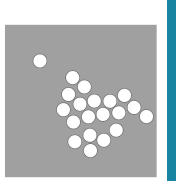
分圧の法則









斥力のみ



引力あり



高密度の理想気体



現実の高密度気体

$$pV = nRT$$

気体の質量

理想気体の状態方程式には気体分子の分子量は出てこないが、気体の浮力などを考える際には、気体の質量が必要になる。大気は窒素(分子量28)が80%、酸素(分子量32)が20%で構成されていて、平均分子量は28.8。大気1モルと、ヘリウム1モルはどちらも標準状態で22.4Lだが、その質量は28.8gと4g。従って、22.4Lのヘリウム風船は、大気中で24.8gの浮力を持つ。風船自体の質量が24.8g以下なら、その風船は上昇する。熱気球の場合は、大気圧下で、温度を上げることで、体積あたりの分子数(つまり気体の密度)を減らして浮力を得ている。

練習問題2

- 水素分子H₂はヘリウムHeよりもさらに分子量が小さい。HeをH₂におきかえることで、風船の浮力は何%増すか。

分圧の法則

多成分の気体では、それぞれの成分が同じ温度・体積での理想気体の状態方程式をみたす。全圧は、それぞれの成分の圧力(分圧)の和になる。

練習問題3

純ブタン気体を袋に密封する。袋には、酸素や窒素分子は通るが、ブタン分子は通らない程度の大きさの穴がたくさんあいている。大気中に袋を放置すると、袋はどうなるか。(1)徐々に膨張する (2)変化しない (3)徐々に収縮する。自分の予想と、理由を述べよ。

実在気体

理想気体近似が破れる時: 気体の密度が高く、分子同士が近い場合。

密度が高い(圧力が高い)時

理想気体では、分子は十分小さいと考えたが、密度が非常に高くなると、分子の体積が無視できなくなる。分子同士が重なりあえないため、分子が実際に動ける空間が狭くなり、結果的に壁との衝突頻度が増える(圧力が高くなる)。

温度が低い時

理想気体では、分子の間には力(引力も斥力も)が働かないと考えたが、温度が低くなると、分子運動が遅くなり、分子同士がファンデアワールス

力などの引力で凝集しはじめる。すると、壁との衝突頻度が減る(圧力が低くなる)

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

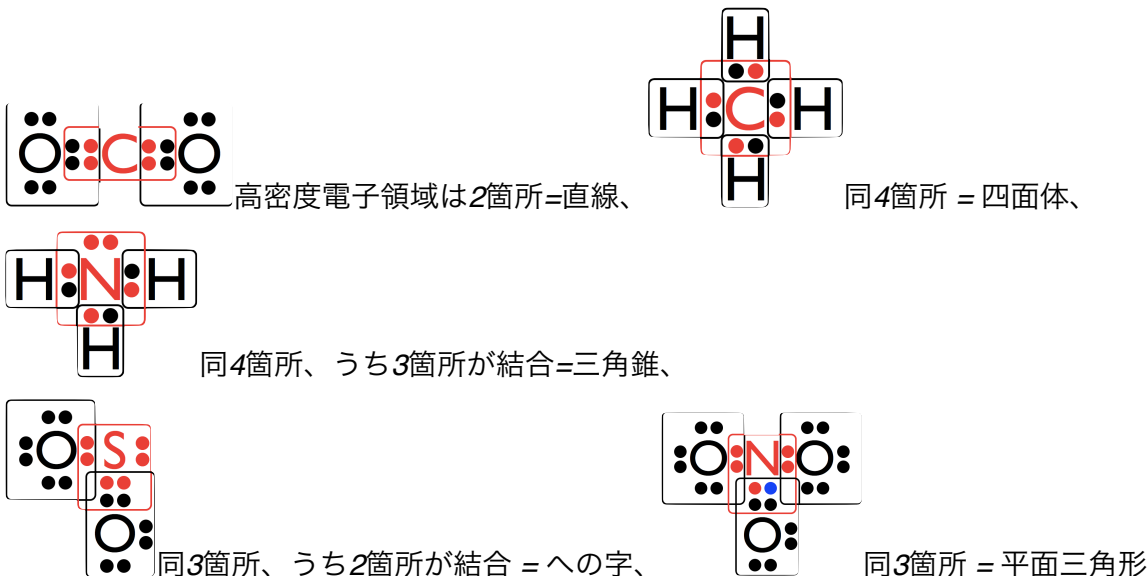
ファンデルワールスの状態方程式

これらの、現実分子の特徴をとりいれて理想気体の状態方程式を補正したのが、ファンデルワールスの状態方程式。分子の体積の寄与を体積から差し引き、引力の寄与を圧力に加える。

先週の練習問題と解答例

練習問題1

次の分子の電子式を書き、形を推定せよ。: CO₂, CH₄, NH₃, SO₂, NO₃⁻



練習問題2

次の元素の、電子配置を示し、その分類をせよ。: ₁₆S, ₂₈Ni, ₅₅Cs

S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ あるいは $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ 典型元素

Ni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ あるいは $[\text{Ar}]4s^2 3d^8$ 遷移金属

Cs: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$ あるいは $[\text{Xe}] 6s^1$ 典型元素・アルカリ金属

Q&A

分子の構造の歪みは、電子対の反発によるものなのですか？前期の講義では、混成軌道によるものと習いましたが。

その講義の先生に、VSEPR則による分子構造の推定方法を説明すると、簡略化しすぎていると怒られてしまうかもしれませんが、この講義では、波動方程式を持ち出さずにどこまで説明できるかを狙っているのです。混成軌道については触れないつもりでした。

例えば水分子では、酸素原子の電子は sp^3 混成軌道を構成して、四面体型の軌道を作り、そのうち2つを水素との結合に使い、残り2つは非共有電子対になります。この時、混成軌道を構成する、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道($2p_x, 2p_y, 2p_z$ の3種類がある)の4種類の軌道のうち、どこにどれだけの割合で酸素の電子が割り振られるかで、結合の角度や非共有電子対の角度が決まる、というのが混成軌道を用いた場合の説明です。そして、全エネルギーを最小にする条件のもとで波動方程式を解いた結果、 $H-O-H$ 角が 109.5° よりもやや小さくなるような、 $2p_y$ と $2p_z$ 軌道の混成比が解になります。これは、電子間反発を最小にするとエネルギーが低くできるからです。¹この講義では、混成軌道の代わりにオクテット則とVSEPR則を使いましたが、あとの説明(電子間反発を小さくするように電子分布が変動する)はほぼ同じです。ただし、オクテット則とVSEPR則だけでは、電子が励起された場合に分子がどう形を変えるかまではわかりません。反応を扱う場合には、混成軌道を理解する必要があります。

渦巻状の周期表はなぜメジャーにならないのでしょうか？

なぜでしょうね…。ひとつにはメンデレーエフからの伝統があるとは思いますが。(でなければ、7A族、7B族といった、紛らわしい族名にこだわる必要はないでしょう。)あとは、印刷のしやすさもあるでしょうね。教科書の表紙裏の狭いスペースに周期表をおさめるには、長方形の(しかもランタノイドとアクチノイドを別にした)周期表がいちばんおさまりが良いからだと思います。でも、渦巻型のほうが理解しやすいなら、四角い周期表にこだわる必要はありません。型通りの答を求められる大学入試はもう終わったので、自分のやりやすいようにして下さい。

¹ 私の持っている物理化学の教科書では、「波動方程式を計算すると 104.5° になる」あるいは「実際の水分子の結合角は 104.5° なので、 $2p_y$ と $2p_z$ 軌道の混成比はこうであると考えるのが合理的である」といった書き方がされているのですが、これでは結合が歪む原因を述べていないので**説明ではない**と思います。