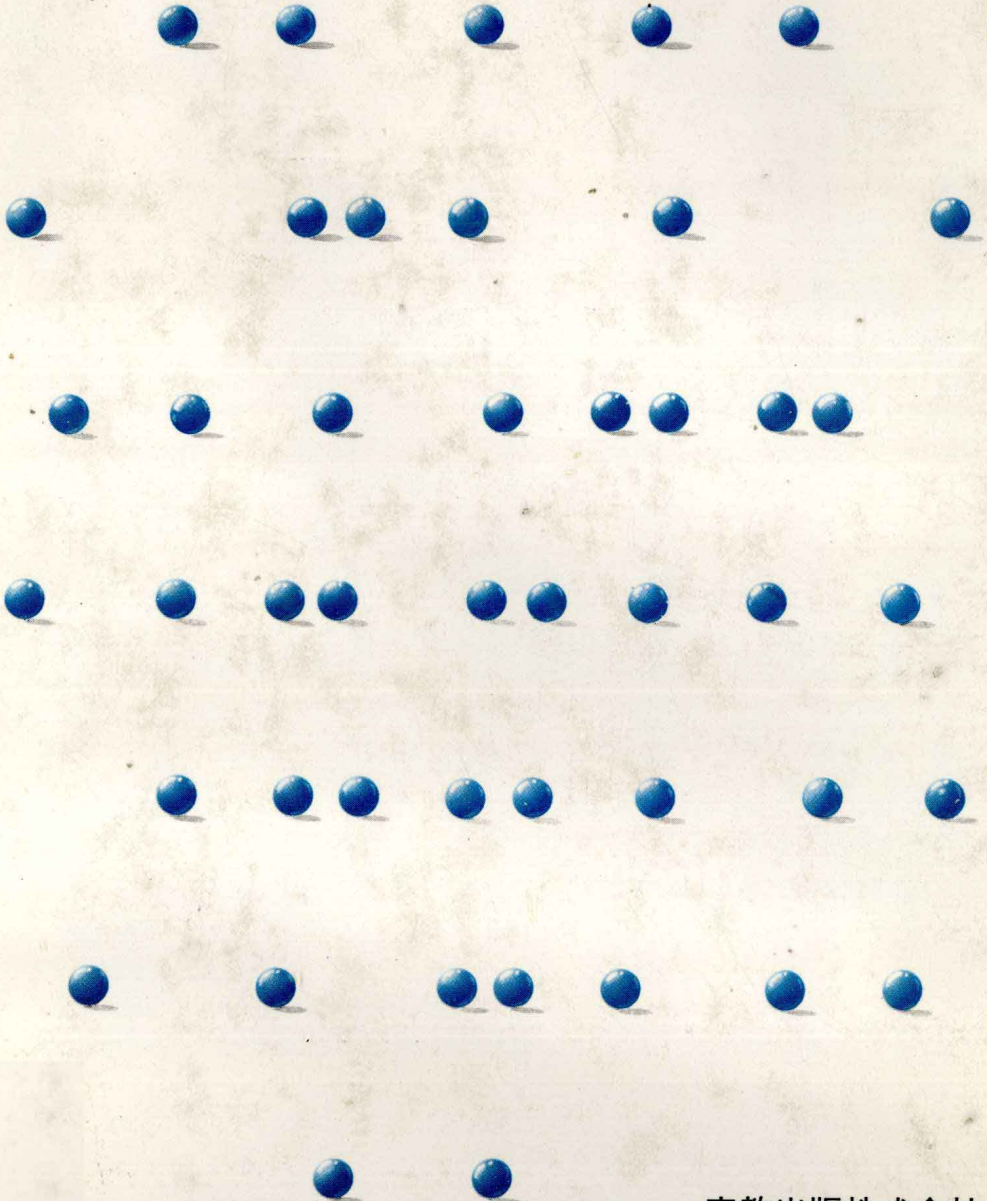


一般化学

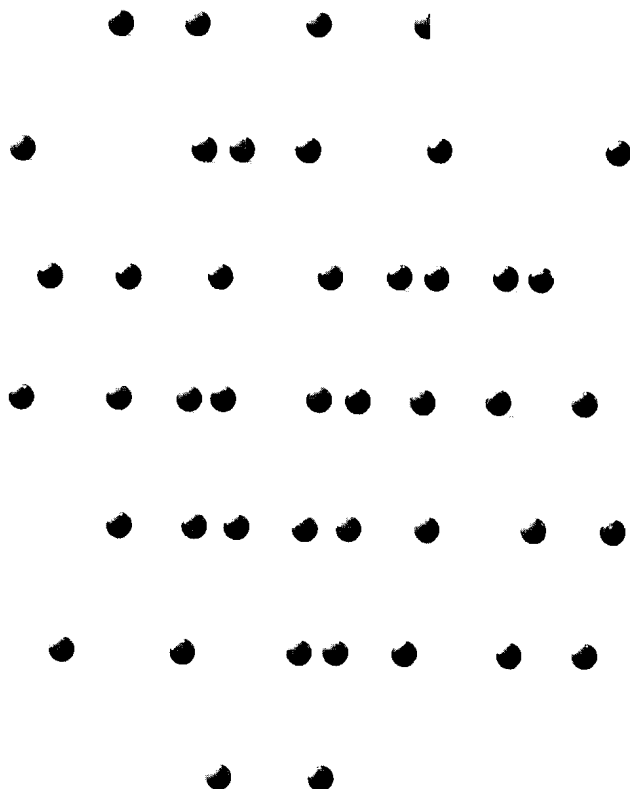
東京工業大学教授 理学博士 一國雅巳 共著
東京都立大学教授 理学博士 佐野博敏



実教出版株式会社

一般化学

東京工業大学教授 理学博士 一國雅巳 共著
東京都立大学教授 理学博士 佐野博敏



実教出版株式会社

著者略歴

いちくに まさみ
一 国 雅 巳

昭和 28 年東京大学理学部化学科卒業。
現在東京工業大学教授。理学博士
専攻 地球化学

きの ひろとし
佐 野 博 敏

昭和 28 年東京大学理学部化学科卒業。
現在東京都立大学教授。理学博士
専攻 無機物理化学，放射化学

著者の了解に
より検印を省
略します

一 般 化 学

NDC 430

1979 年 4 月 10 日 第 1 刷発行

著 者 一 国 雅 巳
佐 野 博 敏

発 行 者 宇 野 豊 蔵

印 刷 中 央 印 刷 株 式 会 社

製 本 株式会社 若林製本工場

発 行 所 実 教 出 版 株 式 会 社

東京都千代田区五番町五番地 〒 102

電話 東京(263)0111(大代表) 振替 東京4-183260

© M. ICHIKUNI, H. SANO 1979

定価はカバーに表示してあります

3043-2200-3205

まえがき

この本は大学の教養課程における一般化学の教科書として書かれたものであり、その内容は、東京都立大学，東北大学，東京大学などいくつかの大学で著者らが一般化学の授業を担当した経験から企画されたもので，理工系ばかりでなく文科系の学生諸氏にも十分理解できるよう平易に書かれている。したがって，教科書としてはもちろん，参考書としても役立つであろう。

このような種類の本が目指すことは，読者に効率よく化学の概念を理解させることである。著者の立場からすると，すでに完成されている化学の体系の美しさを紹介することに力を注ぎがちになるのであるが，これは読者からみるとしばしば抽象的に過ぎて，かえって現代化学は親しみにくいものといった印象をうけることになるかもしれない。すでに“一般化学”のすぐれた著作が多数刊行されているときに，非力を省みずこの本を執筆したのは，具体的な材料を用いて化学の基礎概念を適確に把握してもらうためのアプローチがまだ残されていると考えたからである。このため，身近な物質の性質を示しながら記述を進め，すぐ利用できる法則，関係式の説明に重点をおいた。抽象的な数式は極力避け，やさしく表現することと途中を省略しないで式を誘導することを心がけながら，本質がよく説明できるよう努力した。読者がこの本に書かれていることを理解し身につける助けとして，本文中には例題，章末には問題を付けておいた。巻末には問題の略解が載せてある。

また現在，各分野で慣用されているいろいろな単位系を国際的に1つの単位系（SI 単位系）に統一しようとする動きがあるが，化学の分野ではすべての単位が SI 単位系で表されるようになるまでにはまだ時間を要するものと思われる。そのため，本質の理解を最も重要視する立場から，この本ではこれまで用いられてきた単位系もある程度取り入れた。けれどもこれらの単位系は巻末にある付録を利用すれば容易に相互換算ができるので，余裕のある人は換算の練習をしておくことをおすすめする。

この本の第1, 8~12章は一国, 第2~7章は佐野が分担して執筆したが, 当初の企画から執筆, 校正の各段階においてくり返し討議し, 検討を重ねた。分担執筆ではあるが両名が全体にわたって責任をもつことはいうまでもない。この本の特色をご理解いただき, なお不備の諸点については読者各位のご叱正をいただければ幸いである。

この本は上に述べたように企画や討議に多くの時間を費したが, この完成に支援を惜しまれなかった実教出版 橋本正之氏はじめ各位に心から感謝の意を表したい。

1979年2月

著 者

目 次

第1章 物質の成り立ち	1
1.1 元素の存在と分布	1
(1) 原子の構成	(1)
(2) 地球における元素	(4)
(3) 生物体における元素	(6)
(4) 人類の役に立つ元素	(7)
1.2 化学の歴史	9
(1) 近代化学の成立	(9)
(2) 原子説と分子説	(10)
(3) 周期表の成立	(12)
(4) 化学と関連分野	(13)
第2章 原子構造	15
2.1 ボーア模型まで	15
2.2 不確定性原理の出現	19
2.3 水素原子の量子力学的表現	21
2.4 1電子原子の電子配置	24
2.5 多電子原子の電子配置	28
第3章 周期表と元素の性質	36
3.1 元素のイオン化エネルギー	36
3.2 電子親和力と電気陰性度	40
3.3 典型元素と遷移元素	42
3.4 同族元素の性質の推移	45

第4章 化学結合 48

4.1 イオン結合 48

4.2 共有結合 50

4.3 共有結合の方向性 60

4.4 多重結合 63

4.5 結合のイオン結合性と共有結合性 65

4.6 配位結合 67

4.7 水素結合 71

4.8 金属結合 74

第5章 気 体 77

5.1 理想気体の法則 77

5.2 気体分子運動論 80

5.3 ボルツマン分布 83

5.4 実在気体の状態方程式 85

5.5 気体の体積変化と仕事 87

5.6 気体の熱容量 90

第6章 固 体 95

6.1 自由エネルギーとエントロピー 95

6.2 固体における凝集力 97

6.3 イオン性結晶 99

6.4 イオン半径 103

6.5 共有結合性結晶 107

6.6 分子性結晶 109

6.7 共有結合半径とファンデルワールス半径 110

6.8 有機高分子化合物 113

6.9 無機高分子化合物	115
第7章 液体	119
7.1 相平衡	120
7.2 蒸気圧曲線	121
7.3 蒸発熱と沸点	123
7.4 液体の構造	124
7.5 ゴム, ガラス, 液晶	125
7.6 表面張力	127
第8章 溶液と溶解度	130
8.1 水溶液	130
8.2 溶解度	132
8.3 溶解度積	135
8.4 活量	137
第9章 酸と塩基	142
9.1 ブレンステッドの酸と塩基	142
9.2 電離定数	144
9.3 緩衝溶液	147
第10章 酸化と還元	151
10.1 酸化数	151
10.2 酸化剤としての強さ	154
第11章 化学平衡	161
11.1 化学反応に伴う熱の出入り	161
11.2 化学反応を押し進める力	165

11.3	ギブスエネルギーと平衡定数	167
第 12 章	反 応 速 度	175
12.1	反応速度の表し方	175
12.2	反応速度に影響をおよぼす因子	179
12.3	触 媒 反 応	184
付 録		
	SI 単位と換算表	188
	物理定数表	190
	エネルギー諸単位の換算表	190
問 題 解 答		191
索 引		200

第1章 物質の成り立ち

1.1 元素の存在と分布

(1) 原子の構成

原子は原子核とそれを取りまく電子，すなわち，核外電子から成り立っている。原子核を構成している主な粒子は陽子と中性子である。陽子は正の電気素量 ($e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$)，電子は負の電気素量をもっている。中性子は電氣的に中性である。原子核のもつ陽子の数が核外電子の数に等しい原子は電氣的に中性であって，中性原子とよばれている。

原子核に着目すると，その中の陽子の数と中性子の数にはいろいろな組合せのものがある。しかし，陽子の数が同じならば，中性子の数がちがっても，その原子の化学的性質は同じである。そこで中性子の数は問題にせず，原子をそれがもつ陽子の数だけで分類することができる。このような陽子の数で特徴づけられる原子の種類が元素である。

これに対して，中性子の数まで考えに入れて原子を分類したものが同位体である。陽子の数は同じであるが，中性子の数が異なる原子，または原子核を互いに同位体であるという。陽子の数と中性子の数の和を質量数といい，同位体を区別するためには質量数を示すのがふつうである。たとえば，陽子の数が6個である元素は炭素であるが，天然に存在する炭素には，質量数が12，13，および14のものが知られている。これらの同位体は，炭素-12，炭素-13などのように表す。記号では， ^{12}C ， ^{13}C などとなる。この表現法では元素記号の左上の数が質量数，左下の数が陽子の数である。原子核のもつ陽子の数のことを原子番号とよぶ。

同位体には，安定同位体と放射性同位体がある。放射性同位体は放射線を

出しながら別の同位体にかわっていき、最後には安定同位体となってそれ以上は変化しない。よく知られている放射線には、 α 線、 β 線、および γ 線がある。 α 線はヘリウムの原子核 ${}^4\text{He}^{2+}$ の流れであり、 β 線は電子の流れである。 γ 線は X 線よりもさらに波長が短い電磁波である。天然に存在する炭素の同位体のうち、炭素-12 と炭素-13 は非放射性、すなわち、安定同位体であるが、炭素-14 は β 線を出しながら窒素-14 にかわる放射性同位体である。窒素-14 は安定同位体である。

同じ元素で比較してみると、安定同位体に比べて中性子の数が過剰である同位体では、原子核からの電子の放射がみられる。たとえば、炭素-14 は安定同位体である炭素-12 や炭素-13 に比べて中性子が過剰である。電子を放射することによって、原子核の中では中性子が 1 個減少し、陽子が 1 個増加する。これに対して、中性子が不足している同位体では陽電子の放射がみられる。この場合は、陽子が 1 個減少し、中性子は 1 個増加する。炭素-11 は陽電子放射性であって、ホウ素-11 にかわる。

天然に存在する同位体の大部分は安定同位体である。安定同位体のもつ中性子の数は、原子番号が 20 番以下の元素では、陽子の数にほぼ等しいが、原子番号が大きくなるにつれて中性子の数が陽子の数を上まわるようになる。

この関係を図 1 に示す。

表 1 安定同位体の分類

地球を構成している元素では、原子番号が偶数の元素が量的に多いことが知られている。表 1 に示すように、陽子の数、中性子の数とも偶数である安定同位体の個数は、そのどちらか、または両方が奇数である同位体の個数に比べて圧倒的に多い。これは太陽系が

陽子数	中性子数	質量数	個数
偶	偶	偶	164
偶	奇	奇	55
奇	偶	奇	50
奇	奇	偶	4*

* 陽子数と中性子数が奇-奇の組合せをもつ同位体は、 ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{He}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$ の 4 種だけである。これらの同位体に共通していることは陽子数と中性子数が等しいことである。

誕生する前に起こった元素の合成のときに、陽子、中性子とも偶数である原子核が安定であって、多量に生成したことを意味している。

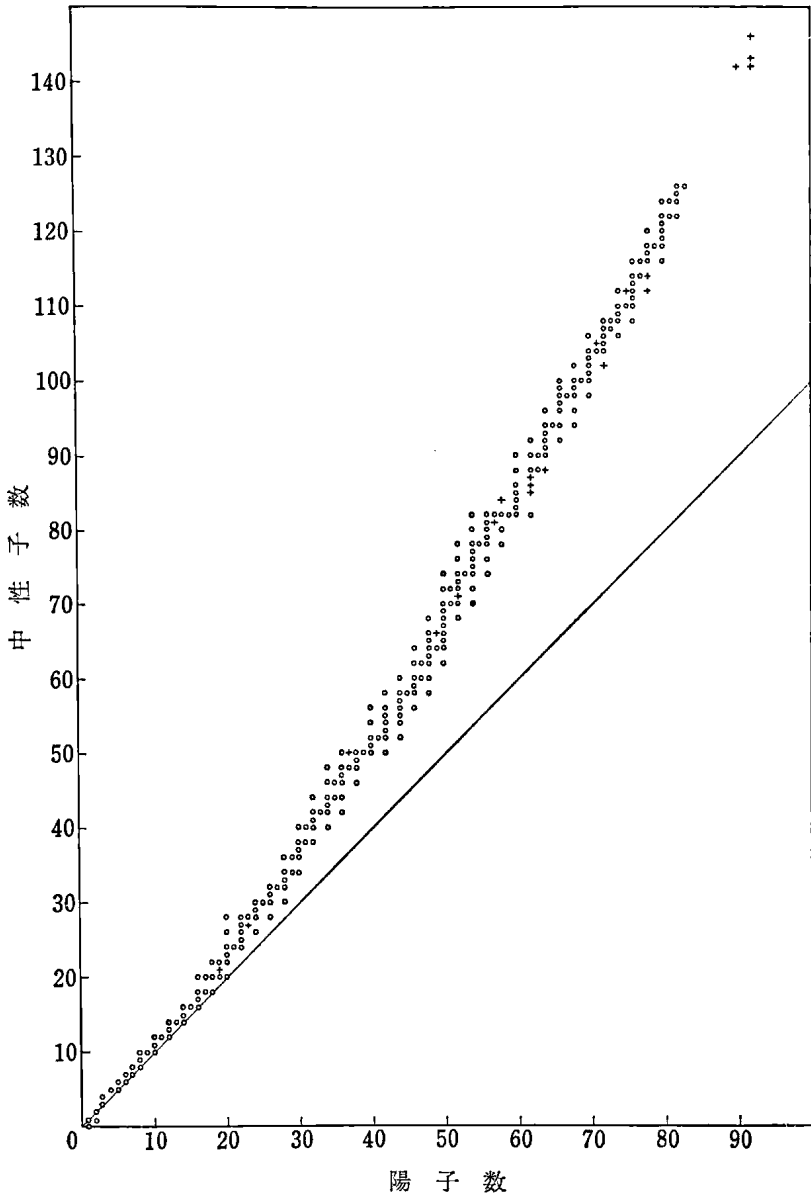


図1 天然に存在する同位体にみられる陽子数と中性子数の関係
○は安定同位体，+は放射性同位体を示す

(2) 地球における元素

最近まで人類は手段をつくしさえすれば、自分たちが必要とするだけの量の元素を入手することができると考えていた。そのため、物質の性質を調べるときでも、その物質を構成する元素が地球にどれだけ存在するかということについては比較的無関心であった。

しかし、地球が有限の大きさをもった天体であることが認識されるにつれて、元素の量も無限ではありえないことが理解されるようになった。とくに人類の扱う物質の量が増大するにつれて、このことは切実になってきた。

地球全体の元素組成を直接的な方法で知ることはできない。それは地球内部、とくに深部にある物質を手にとって調べることができないためである。地球の大まかな元素組成は、現在のところでは、地球と同じ起源をもつと考えられているイン石の化学分析値から推定されているのにすぎない。表2に示した推定値は、地球を構成する元素

表2 地球の元素組成*

の90%以上が鉄、酸素、ケイ素、マグネシウムによって占められていることを示している。これらはいずれも偶数番元素である。

地球の始源物質は、太陽大気によって代表されるが、現在の地球と太陽大気の組成は非常に異なっている。太陽

元素	原子番号	含量(重量%)
Fe	26	34.63
O	8	29.53
Si	14	15.20
Mg	12	12.70
Ni	28	2.39
S	16	1.93
Ca	20	1.13
Al	13	1.09
Na	11	0.57

大気においては、水素やヘリウムが卓

* B.Mason (1966) による。

越し、原子番号の大きい元素ほどその量が少なくなる傾向がある。ところが地球は、水素、ヘリウムなどには乏しい天体である。これは地球が生成する過程で揮発性元素がとび去った結果である。つまり、地球は太陽大気中の不揮発性元素から構成されているのである。不揮発性元素の中でも、偶数番元素が多いことは注目してよい。

地球は全体が均質な天体ではなく、図2に示すような成層構造をとっている。地球の中心にある核は鉄とニッケルの合金であり、その外側にあるマン

トルは、主としてマグネシウム、ケイ素、鉄、および酸素からなる化合物で形成されている。これ以外の元素は、かなりの部分が地殻に集中している。

これは地球進化の過程において、元素がそれぞれの性質に応じて核とマントルに分配されていったとき、そのどちらにも入れなかった元素が地殻に集まってきたのである。

地殻は、地球の表層であって、質量からいえば、地球全体の0.4%にしか相当しないが、いろいろな元素が濃縮されている。たとえば、地球全体に比べると地殻は奇数番元素に富んでいる。アルミニウム、ナトリウム、カリウムなどはその例である。地殻の化学組成はかなり正確にわかっている。表3に地殻の元素組成を示す。

地球の表面は、このような特異的な

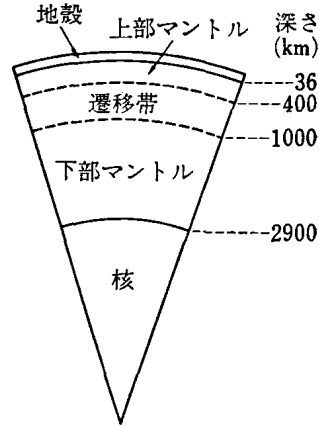


図2 地球の内部構造

核はニッケル-鉄合金、マントルはマグネシウムと鉄のオルトおよびメタケイ酸塩に相当する組成をもっている。ただし、マントルの下部は高圧下にあるので、これらの化合物の構造は常圧下のものとは異なっている。

表3 地殻の元素組成*

元素	原子番号	含量(重量%)	元素	原子番号	含量(重量%)
O	8	46.4	Ti	22	0.57
Si	14	28.15	P	15	0.105
Al	13	8.23	Mn	25	0.095
Fe	26	5.63	F	9	0.0625
Ca	20	4.15	Ba	56	0.0425
Na	11	2.36	Sr	38	0.0375
Mg	12	2.33	S	16	0.0260
K	19	2.09	C	6	0.0200

* S.R. Taylor (1964) による。地殻といった場合は、大気と海洋は除外されている。この点がいわゆるクラーク数と異なる。

組成をもっている上に、海洋として多量の水が蓄積されている。また、窒素と酸素を主成分とする厚い大気によって包まれている。このような環境のも

とにおいてはじめて生物活動が可能となったのである。

(3) 生物体における元素

生命が最初に発生したのは海洋であったといわれている。生物はその体内で有機物を合成し、地球表面に多量の有機物を作り出してきた。作り出された有機物の一部は石炭、石油として蓄積され、人類にとって欠くことのできないエネルギー源となっている。

生物の主成分は水である。たとえば、ヒトは体重の60%にもおよぶ水を含んでいる。生物にとって、水が欠くことのできない物質であることはいうまでもない。生物を構成する主要な元素は、水素・炭素・窒素・酸素である。これらの元素は有機化合物を作る基本的な元素である。生物体の元素組成の例を表4に示した。この表からわかるように、上に述べた4元素以外で

表4 生物体の元素組成(重量%)

キタカラミジンコ		ムラサキウマゴヤシ		ヒト	
O	79.99	O	77.90	O	62.81
H	10.21	C	11.34	C	19.37
C	6.10	H	8.72	H	9.31
N	1.52	N	8.25	N	5.14
Cl	1.05	P	0.71	Ca	1.38
Na	0.54	Ca	0.58	S	0.64
K	0.29	K	0.17	P	0.63
S	0.14	S	0.10	Na	0.26
P	0.13	Mg	0.08	K	0.22
Ca	0.04	Cl	0.07	Cl	0.18
Mg	0.03	Si	0.009	Mg	0.04

生物に比較的多く含まれている元素は、ナトリウム・カリウム・マグネシウム・カルシウム・リン・硫黄・塩素などである。これらの元素の作る化合物には水溶性のものが多く、そのため、生物が死滅すると、好氣的な条件下では遺骸は完全に分解され、何も残らない。ただし、水に不溶性の骨格を作る生物では、その遺骸が多量に集まると特定の元素を濃縮した堆積物を生じることがある。ケイ藻から生じた**ケイ藻土**(主成分は二酸化ケイ素)、サンゴから生じた**石灰岩**(主成分は炭酸カルシウム)などがその例である。

また生物の遺骸が嫌気的条件下に長期間保存されると石炭や石油に変化することもある。石油には、ニッケルやバナジウムが含まれているが、これは石油の原料となった生物にこれらの元素が濃縮していたためであろう。このことからわかるように、ある種の生物は特定の元素を濃縮することができる。ホヤによるバナジウムの濃縮、カキによる銅の濃縮などは著名である。

一般に、生物が生長するためにはある種の元素の存在が不可欠である。たとえば、植物プランクトンや水草は水中に窒素化合物とリン酸塩がなければ生長できない。われわれがこれらの化合物を河川や海洋に棄てると、プランクトンや藻類が異常に増え、それが死んで腐敗すると溶けている酸素を急速に消費する結果、生物の棲めないような環境を作り出してしまふ。赤潮はその典型的な例である。

(4) 人類役に立つ元素

これまで人類はいろいろな元素の研究を通じて、どの元素についてもそれなりの有用性を見出してきた。元素がどの程度にわれわれの生活に役立つかは、その元素固有の性質ばかりでなく、その元素の産出の状態や製錬あるいは精製の難易にかかっている。

地殻中には、特定の元素が濃縮している岩石が大量に産出している場所がある。これが鉱床である。鉱床を形成する岩石のことをとくに鉱石とよぶ。ある岩石が鉱石となるためには、少なくとも地殻中の平均濃度以上に特定の元素が含まれていなければならない。

しかも、単にその元素が濃縮しているばかりでなく、その元素が容易に分離、抽出し得る形で含まれていることが必要である。たとえば、アルミニウムの原料としては長石のようなアルミノケイ酸塩よりはボーキサイト（主成分は水酸化アルミニウム）のほうが有

表5 鉱石の金属含量

金属	鉱石中の 最低含量 (重量%)	地殻中の 平均濃度 (重量%)
Al	30	8.23
Fe	30	5.63
Mn	35	0.095
Cr	30	0.010
Ni	1.5	0.0075
Zn	4	0.0070
Cu	1	0.0055

利であることは自明である。けれども、製錬の技術が改良されるにつれて、これまで使われていなかった岩石でも資源として役に立つ可能性は十分にある。表5は、いろいろな金属元素について、鉱石として用いられるための最低含量と地殻中の平均濃度とを比較したものである。

人類がある元素をどのくらい消費しつつあるかを測る尺度として、鉱産物の年間採掘量をあげることができる。表6からわかるように、エネルギー源および化学工業原料として重要な石炭・石油の採掘量が最も多く、製錬原料となる鉄鉱石がそれについている。塩化ナトリウム、リン鉱石などの採掘量も多い。現代文明が、これらの元素の消費の上に築かれていることがわかる。

表6 鉱産物の年間採掘量

鉱産物	採掘量($\times 10^6$ kg)	鉱産物	採掘量($\times 10^6$ kg)
石油	2 774 600	マンガン	9 200
石炭	2 206 800	炭酸マグネシウム	9 040
鉄	482 600	銅	7 140
塩化ナトリウム	147 700	亜鉛	5 670
リン鉱石	98 500	鉛	3 410
ボーキサイト	67 400	クロム鉄鉱**	3 290
カリウム鉱石*	21 990	ニッケル	692

* K_2O に換算した値。

** Cr_2O_3 として表した値。

数値は、国際連合世界統計年鑑(1974)によるもので1973年度の実績である。

ある元素が天然界において大量に濃縮される過程としては、岩塩・鉄鉱石における海水からの沈殿や、石炭・石油、あるいはリン鉱石にみられる生物作用などが重要である。また、マグマとよばれるケイ酸塩の融体が固化するときに特定の元素が濃縮を起こすこともよく知られている。このように、地球に起こるさまざまな過程のあるものは元素を濃縮させる働きをするが、あるものは反対にせっかく集まった元素を四散させてしまう。たとえば、風化作用がそうである。人類も地下資源を採掘、消費することによって、元素を天然界に分散させる役割を演じている。ところが、人類が消費するのはかぎられた元素であるために、使用済の元素をどんどん棄ててしまうと、われわれの身近に元素分布の異常が起こることになる。有機物や重金属による環境