

化学概論 第11回

化学結合、分子の形成

多電子状態を表す4つの量子数

主量子数	$n = 1, 2, 3, \dots$
方位量子数	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
磁気量子数	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$
スピン量子数	$m_s = \pm \frac{1}{2}$

多電子原子の電子状態： n, l, m, m_s の4つの量子数で記述

有效原子番号

有效原子番号: $Z_{eff} = Z - \sigma$ σ 遮蔽定数

表 3-4 有效原子番号

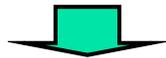
原子 (Z)		Z_{eff}	原子 (Z)		Z_{eff}
H (1)	1s	1.00	Na (11)	1s	10.63
He (2)	1s	1.69		2s	6.57
Li (3)	1s	2.69		2p	6.80
	2s	1.28		3s	2.51
C (6)	1s	5.67	Cl (17)	1s	16.52
	2s	3.22		2s	11.43
	2p	3.14		2p	12.99
O (8)	1s	7.66		3s	7.07
	2s	4.49		3p	6.12
	2p	4.45			

原子軌道エネルギー

3d: 遮蔽の影響が強い



原子番号が増えても
あまりエネルギーレベルが
減らない



4sの方が低エネルギーの
場合がある

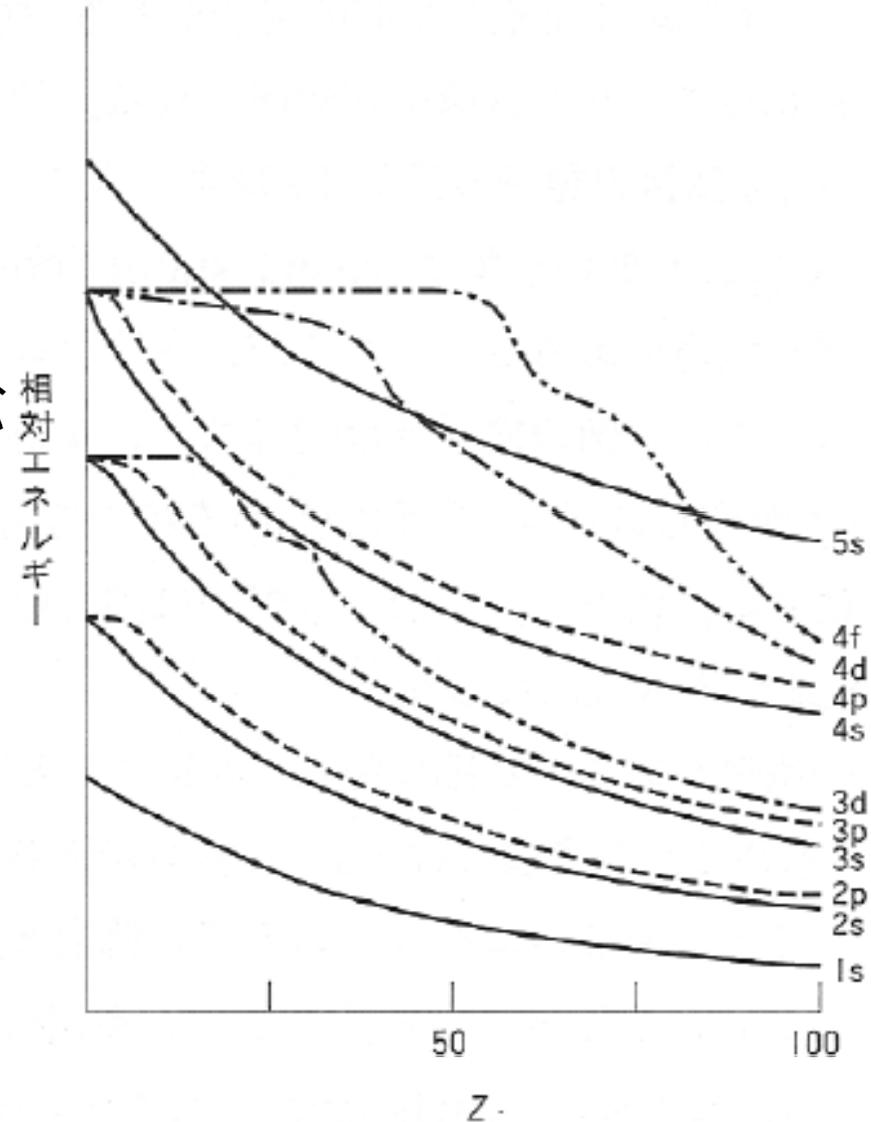


図 3-16 原子軌道のエネルギーの原子番号によるちがひ。

パウリの排他原理

4つの量子数の組で表される状態を、2つ以上の電子が占有できない



W. Pauli

表 3-5 種々の軌道における電子分布

n	l	m	m_s	占める電子の数
1	0	0	$\pm 1/2$	2
2	1	+1	$\pm 1/2$	2 } 8 6 }
		0	$\pm 1/2$	
		-1	$\pm 1/2$	
3	1	+1	$\pm 1/2$	2 } 6 10 } 18
		0	$\pm 1/2$	
		-1	$\pm 1/2$	
	2	+2	$\pm 1/2$	
		+1	$\pm 1/2$	
		0	$\pm 1/2$	
	-1	$\pm 1/2$		
	-2	$\pm 1/2$		

構成原理

原子番号Zの原子の電子配置が決まっているとき、原子番号Z+1の原子については、新たにつけ加わる1個の電子に、空いている軌道のうち**エネルギーの最も低い軌道の量子数**を割り当てる。

エネルギーの低い順に、

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

H: $1s^1$

He: $1s^2$

Be: $1s^2 2s^2$ Li: $1s^2 2s^1$ B: $1s^2 2s^2 2p^1$... Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

構成原理

H: $1s^1$

Be: $1s^2 2s^2$

Li: $1s^2 2s^1$

B: $1s^2 2s^2 2p^1$

...

He: $1s^2$

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

閉殻構造

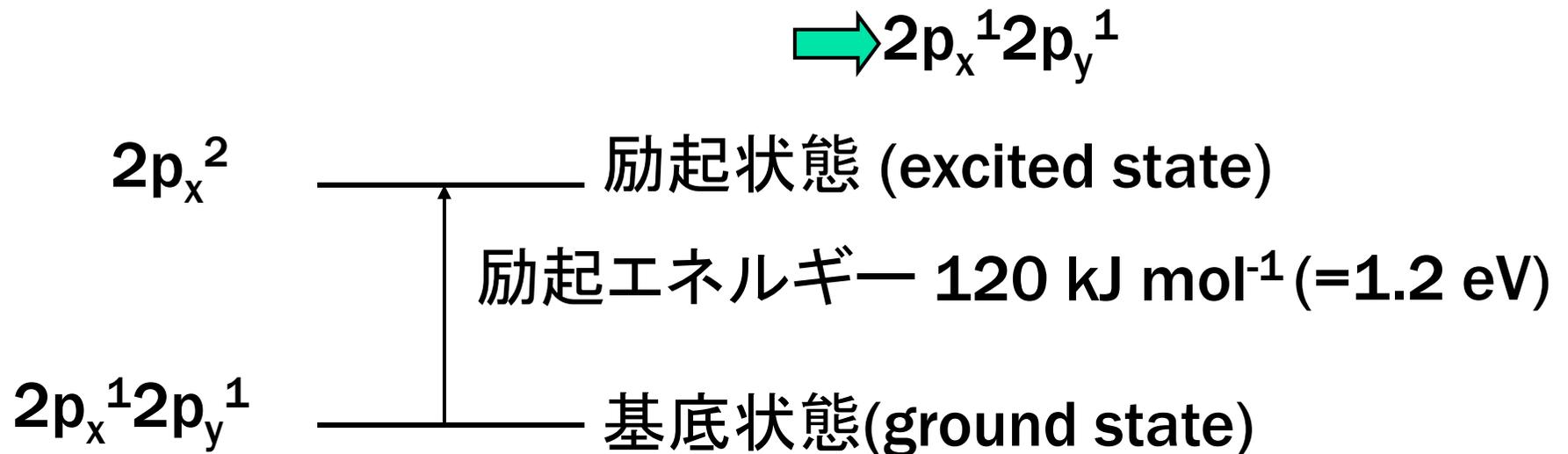
化学的に安定

フントの規則



フントの規則(Hund's rule)

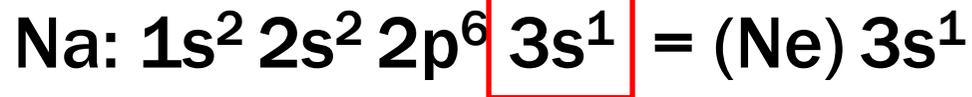
エネルギーの等しい軌道に電子が満たされていくとき、静電反発力を緩和するため電子はできるだけスピンの平行になるように分布する。



フントの規則



Ne閉殻構造



電子を1個放出してNa⁺イオンになりやすい



電子を1個取り込んでF⁻イオンになりやすい



電子を2個放出してMg²⁺イオンになりやすい



Ar型

4s < 3d



電子を1個放出してK⁺イオンになりやすい



電子を2個放出してCa²⁺イオンになりやすい



第一遷移元素Sc~Zn

Sc ~ Zn: ほとんどが(Ar) $3d^x 4s^2$ の配置

例外 Cr: (Ar) $3d^5 4s^1$

Cu: (Ar) $3d^{10}4s^1$

Mn: (Ar) $3d^5 4s^2$ 3d軌道の5個の電子のスピンは
全て平行

3d⁵状態は安定: Mn: (Ar) $3d^5 4s^2$ → Mn²⁺: (Ar) $3d^5$

Fe: (Ar) $3d^6 4s^2$ → Fe³⁺: (Ar) $3d^5$

周期律表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	<u>H</u>					非金属元素													<u>He</u>
2	<u>Li</u>	<u>Be</u>				典型金属元素						<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>		<u>Ne</u>	
3	<u>Na</u>	<u>Mg</u>				遷移金属元素						<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>		<u>Ar</u>	
4	<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>	
5	<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>	
6	<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	*	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>	
7	<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	**	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>										
				<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>	
				<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>	

* ランタノイド

** アクチノイド

第1~3周期

1 周期

1	H	s1
2	He	s2

(1s)

2 周期

3	Li	[He]s1
4	Be	[He]s2
5	B	[He]s2p1
6	C	[He]s2p2
7	N	[He]s2p3
8	O	[He]s2p4
9	F	[He]s2p5
10	Ne	[He]s2p6

(2s,2p)

3 周期

11	Na	[Ne]s1
12	Mg	[Ne]s2
13	Al	[Ne]s2p1
14	Si	[Ne]s2p2
15	P	[Ne]s2p3
16	S	[Ne]s2p4
17	Cl	[Ne]s2p5
18	Ar	[Ne]s2p6

(3s,3p)

第4-5周期

4 周期

19 K	[Ar]s1	28 Ni	[Ar]d8s2
20 Ca	[Ar]s2	29 Cu	[Ar]d10s1
21 Sc	[Ar]d1s2	30 Zn	[Ar]d10s2
22 Ti	[Ar]d2s2	31 Ga	[Ar]d10s2p1
23 V	[Ar]d3s2	32 Ge	[Ar]d10s2p2
24 Cr	[Ar]d5s1	33 As	[Ar]d10s2p3
25 Mn	[Ar]d5s2	34 Se	[Ar]d10s2p4
26 Fe	[Ar]d6s2	35 Br	[Ar]d10s2p5
27 Co	[Ar]d7s2	36 Kr	[Ar]d10s2p6

(4s,3d,4p)

5 周期

37 Rb	[Kr]s1	46 Pd	[Kr]d10
38 Sr	[Kr]s2	47 Ag	[Kr]d10s1
39 Y	[Kr]d1s2	48 Cd	[Kr]d10s2
40 Zr	[Kr]d2s2	49 In	[Kr]d10s2p1
41 Nb	[Kr]d4s1	50 Sn	[Kr]d10s2p2
42 Mo	[Kr]d5s1	51 Sb	[Kr]d10s2p3
43 Tc	[Kr]d5s2	52 Te	[Kr]d10s2p4
44 Ru	[Kr]d7s1	53 I	[Kr]d10s2p5
45 Rh	[Kr]d8s1	54 Xe	[Kr]d10s2p6

(5s,4d,5p)

第6周期

6 周期

55 Cs	[Xe]s ¹	63 Eu	[Xe]f ⁷ s ²	71 Lu	[Xe]f ¹⁴ d ¹ s ²	79 Au	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ¹
56 Ba	[Xe]s ²	64 Gd	[Xe]f ⁷ d ¹ s ²	72 Hf	[Xe]f ¹⁴ d ² s ²	80 Hg	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ²
57 La	[Xe]d ¹ s ²	65 Tb	[Xe]f ⁹ s ²	73 Ta	[Xe]f ¹⁴ d ³ s ²	81 Tl	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ² p ¹
58 Ce	[Xe]f ¹ d ¹ s ²	66 Dy	[Xe]f ¹⁰ s ²	74 W	[Xe]f ¹⁴ d ⁴ s ²	82 Pb	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ² p ²
59 Pr	[Xe]f ³ s ²	67 Ho	[Xe]f ¹¹ s ²	75 Re	[Xe]f ¹⁴ d ⁵ s ²	83 Bi	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ² p ³
60 Nd	[Xe]f ⁴ s ²	68 Er	[Xe]f ¹² s ²	76 Os	[Xe]f ¹⁴ d ⁶ s ²	84 Po	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ² p ⁴
61 Pm	[Xe]f ⁵ s ²	69 Tm	[Xe]f ¹³ s ²	77 Ir	[Xe]f ¹⁴ d ⁷ s ²	85 At	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ² p ⁵
62 Sm	[Xe]f ⁶ s ²	70 Yb	[Xe]f ¹⁴ s ²	78 Pt	[Xe]f ¹⁴ d ⁹ s ¹	86 Rn	[Xe]f ¹⁴ d ¹⁰ s ² p ⁶

ランタノイド

(6s,4f,5d,6p)

第7周期

7 周期

87 Fr [Rn]s1

88 Ra [Rn]s2

89 Ac [Rn]d1s2

90 Th [Rn]d2s2

91 Pa [Rn]f2d1s2

92 U [Rn]f3d1s2

93 Np [Rn]f4d1s2

94 Pu [Rn]f6s2

95 Am [Rn]f7s2

96 Cm [Rn]f7d1s2

97 Bk [Rn]f9s2

98 Cf [Rn]f10s2

99 Es [Rn]f11s2

100 Fm [Rn]f12s2

101 Md [Rn]f13s2

102 No [Rn]f14s2

103 Lr [Rn]f14d1s2

104 Rf [Rn]f14d2s2

105 Db [Rn]f14d3s2

106 Sg [Rn]f14d4s2

107 Bh [Rn]f14d5s2

108 Hs [Rn]f14d6s2

109 Mt [Rn]f14d7s2

アクチノイド

(7s,5f,6d,7p)

イオン化エネルギー (ionization energy)

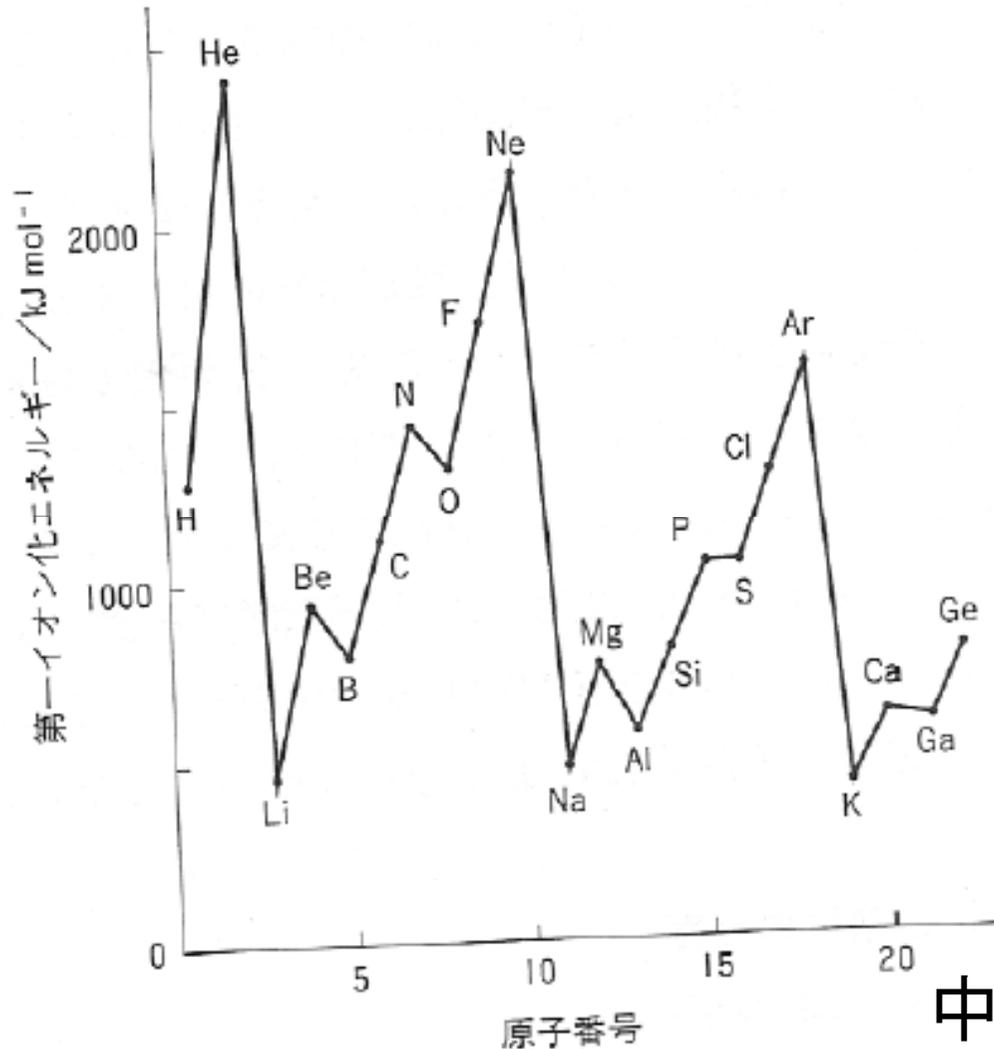
必要なエネルギー



表 3-6 第一イオン化エネルギー (kJ mol^{-1})

H							He
1312							2372
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
520	900	801	1086	1402	1314	1681	2081
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
496	738	578	787	1012	1000	1251	1521
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
419	590	579	762	944	941	1140	1351

イオン化エネルギー

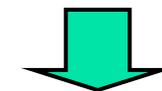


閉殻構造の外の軌道に
電子が少数



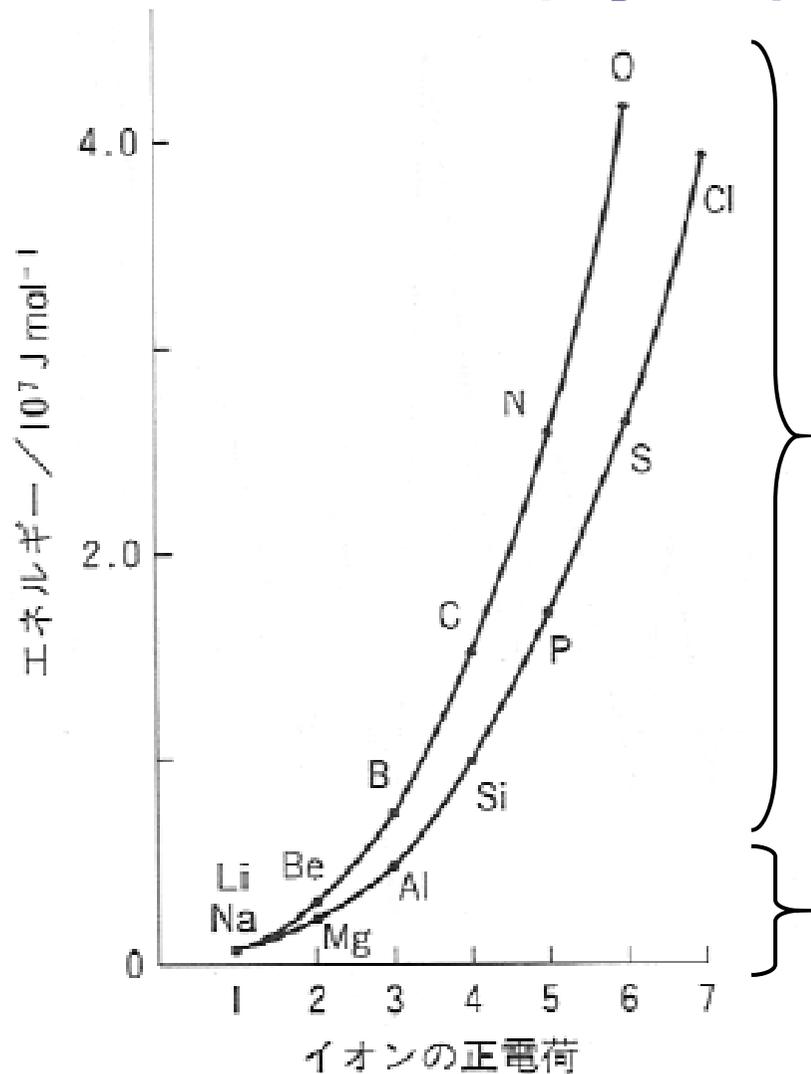
遮蔽が強いので、
イオン化しやすい

同じ軌道に電子が
たくさん入ると



中心からの引力が強くなる
割に遮蔽が強くないため、
イオン化しにくくなる

イオン化エネルギー



一般に陽イオンとして存在しない

陽イオンになりやすい
=還元力が強い

図 3-18 原子をある正電荷をもつ状態にイオン化するのに必要なエネルギー

電子親和力(electron affinity)

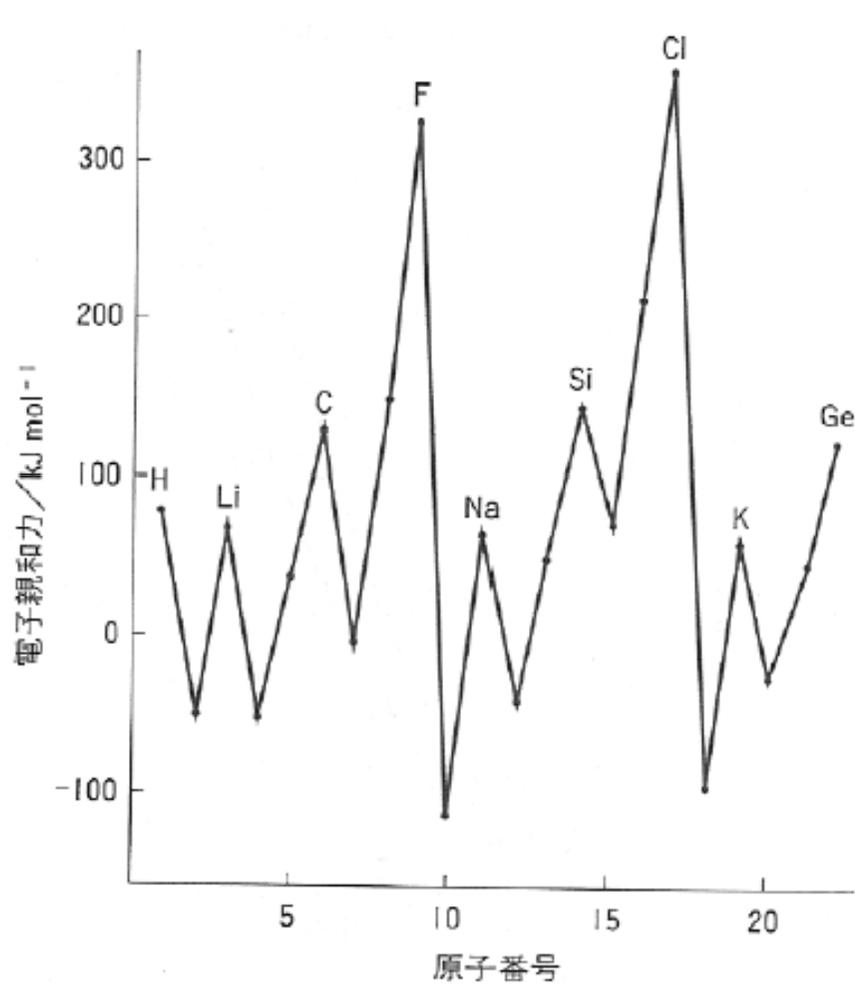
必要なエネルギー



表 3-7 電子親和力(kJ mol⁻¹)

H							He
72.7							-48.2
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
59.6	-48.2	26.7	121.9	-6.75	141.0	327.1	-115.7
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
52.9	-38.6	42.5	133.6	72.1	200.4	349.0	-96.5
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48.4	-28.9	28.9	115.8	78.2	195.0	324.7	-96.5

電子親和力



陰イオンになりやすい

図 3-19 元素の電子親和力と原子番号との関係

電気陰性度(electronegativity)

結合状態にある原子が電子を引き寄せる力

IEが大きい → 電子を放出しにくい

EAが大きい → 電子をひきつける傾向が強い

Mullikenの電気陰性度 $\chi_A = \frac{1}{2}(EA_A + IE_A)$

$\chi_A > \chi_B$ ならば、 $A + B \rightarrow A^-B^+$ のほうが $A + B \rightarrow A^+B^-$ より必要なエネルギーが 少ない



電気陰性度

表 3-8 Pauling の電気陰性度

H								He
2.1								
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
0.8	1.0	1.8	1.8	2.0	2.4	2.8		2.9

Paulingの電気陰性度：結合エネルギーの考察から
経験的に求めた値

$$\chi_{Pauling} = \chi_{Mulliken} / 3.15$$

原子半径

Bohrの式より: $r = a_0 n^2 / Z_{eff}$

周期表の周期が進む(下に行く)と

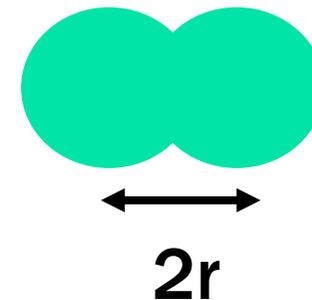
nが増えるのでrが増大

周期表の右側では

Z_{eff} が増えるのでrが減少

実験的な求め方: 共有結合半径

金属結合半径



イオン半径

中性原子が陽イオンになると

相対的に原子核の電荷が大きくなるので

r は減少する

中性原子が陰イオンになると r は増加する

実験的な求め方:イオン結晶の原子核間距離から求める

