

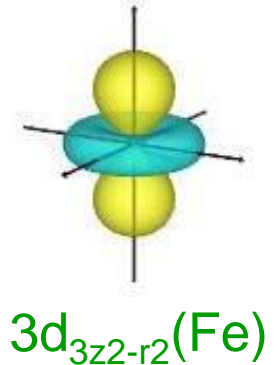
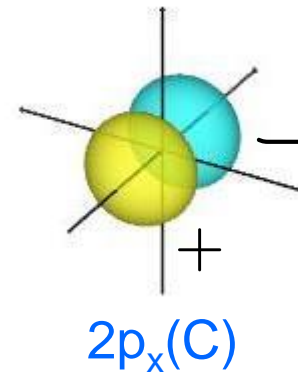
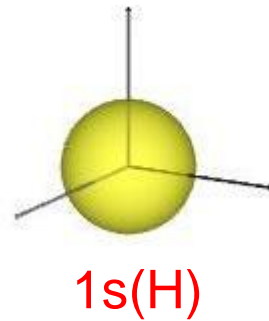
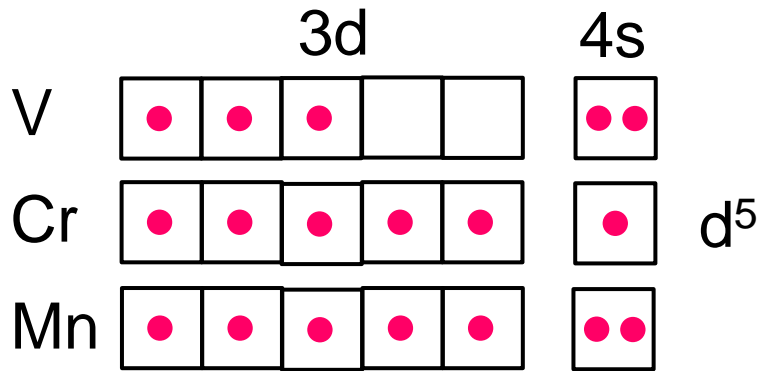
一般化学

- Chemistry -

第4回 原子の周期性と原子間結合

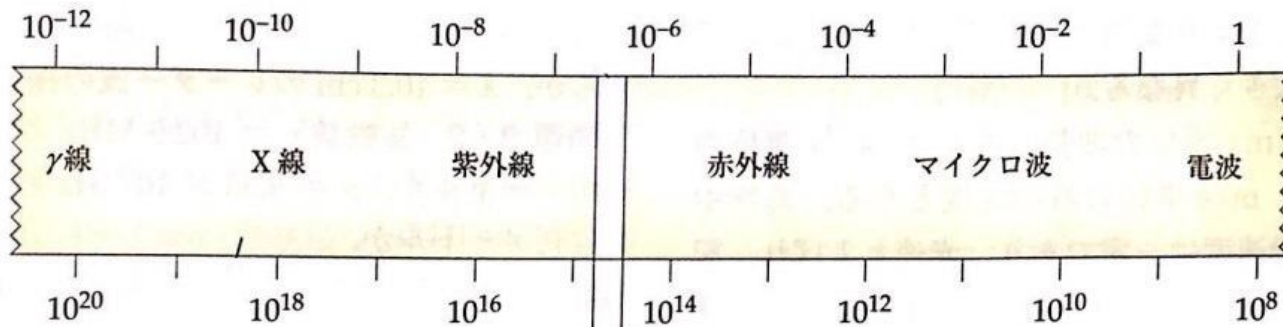
東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

本日の重要ポイントと目標



各原子における
電子配置の規則を学ぶ

s,p,d,f原子軌道の
特徴と起源を知る

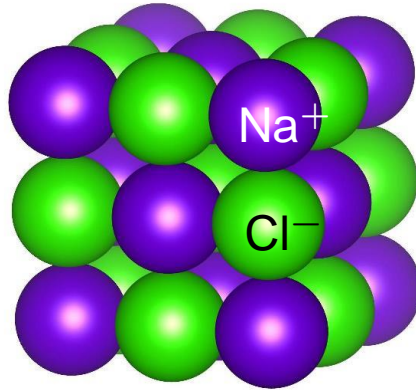
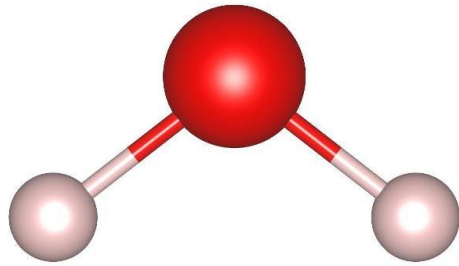


波長
(m)

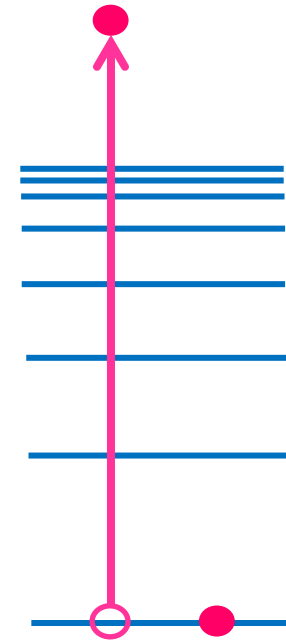
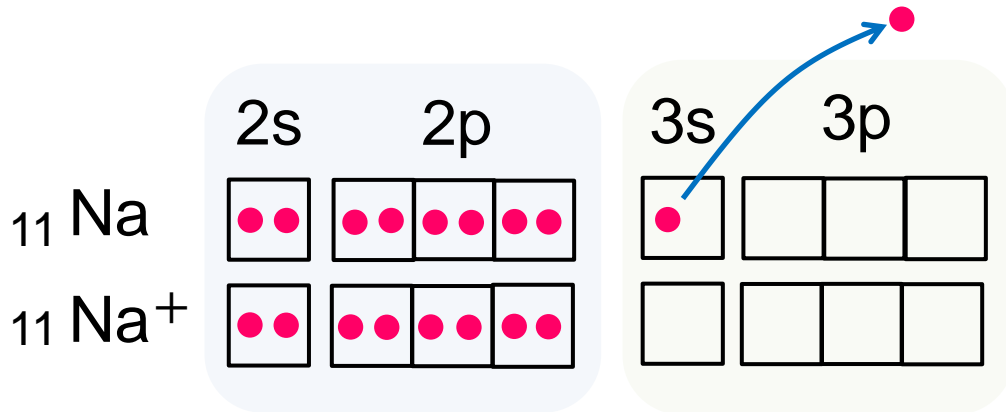
振動数
(Hz = s⁻¹)

波長と振動数の関係を知る

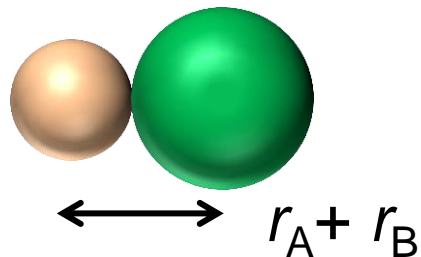
本日の要点と目標



イオン結合と共有結合
の基本を学ぶ



イオン化エネルギー
の周期性を学ぶ



イオンの電子配置と
イオン半径の周期性
を学ぶ

原子間結合の種類

原子間には斥力と引力が働いている

引力

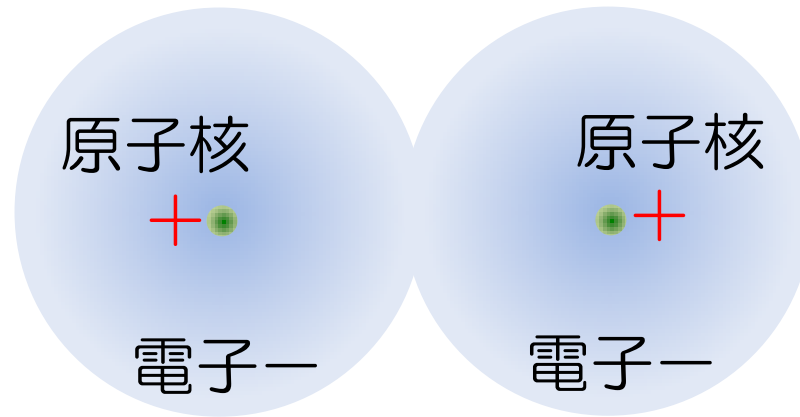
共有結合
イオン結合
金属結合
ファンデルワールス結合
水素結合
極性引力

斥力

静電反発
交換反発(パウリ斥力)

引力の后者3つは分子間力に属する
無機物中では、共有/イオン/金属結合が重要
有機物中では、共有/vdW/水素/極性結合が重要

共有結合と分子



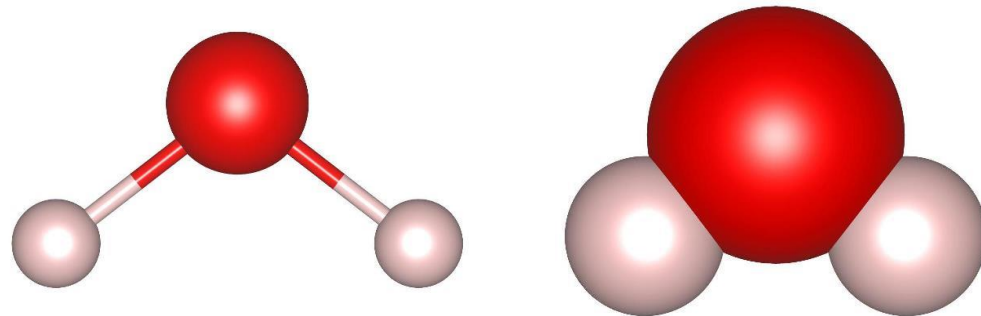
原子は電子を"共有"することで分子を形成する
(ただし教科書の図は原始的すぎる)

Q. 共有結合の項目を読んでみよう

分子構造の表現

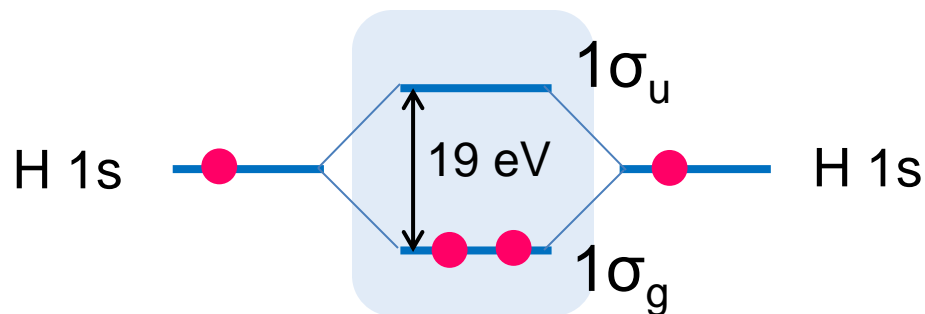
左: Ball&stick

右: Space filling



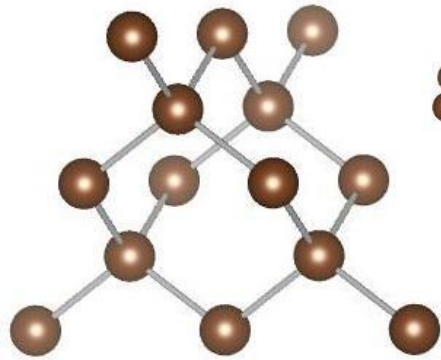
共有結合のより化学的な描像

エネルギー準位

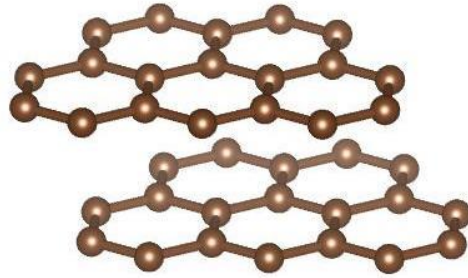


- 原子が近接してできる新しい軌道セットを分子軌道と呼ぶ
- 分子軌道は結合性軌道(σ_g)と反結合性軌道(σ_u)に分裂する
- エネルギーの低い結合性軌道に2つの電子が入り安定化する
*総エネルギーが下がるため キーワード

共有結合結晶とイオン結晶



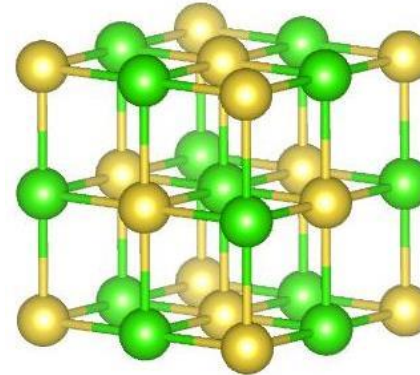
C(diamond)



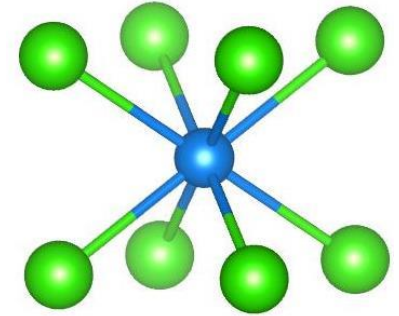
C(graphite)
*面間はvdW

特徴

結合力が高く高融点/沸点
非常に硬い
結晶は水に難溶
電気陰性度が近い元素同士
(もしくは同一元素同士)



NaCl



CsCl

特徴

結合力が高く高融点/沸点
硬いがもろい
電離して水に溶ける
電気陰性度に差がある
(異元素で構成)

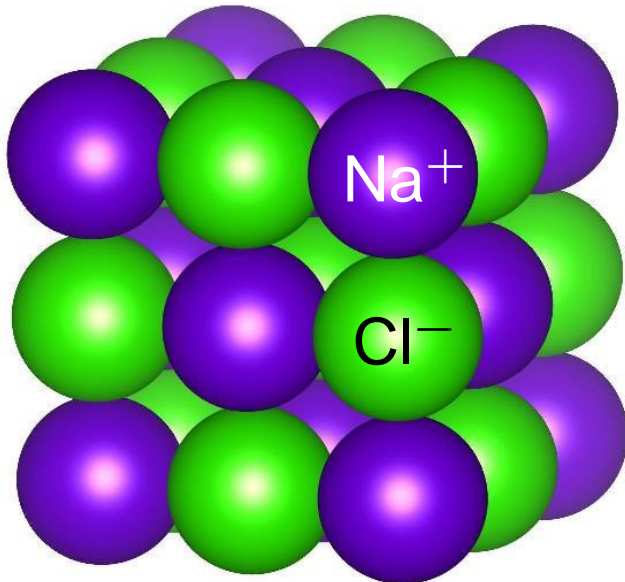
イオン結合

教科書4.1

ナトリウム原子 (陽イオン, カチオン, cation)
ナトリウムイオン



塩素原子 (陰イオン, アニオン, anion)
塩素イオン



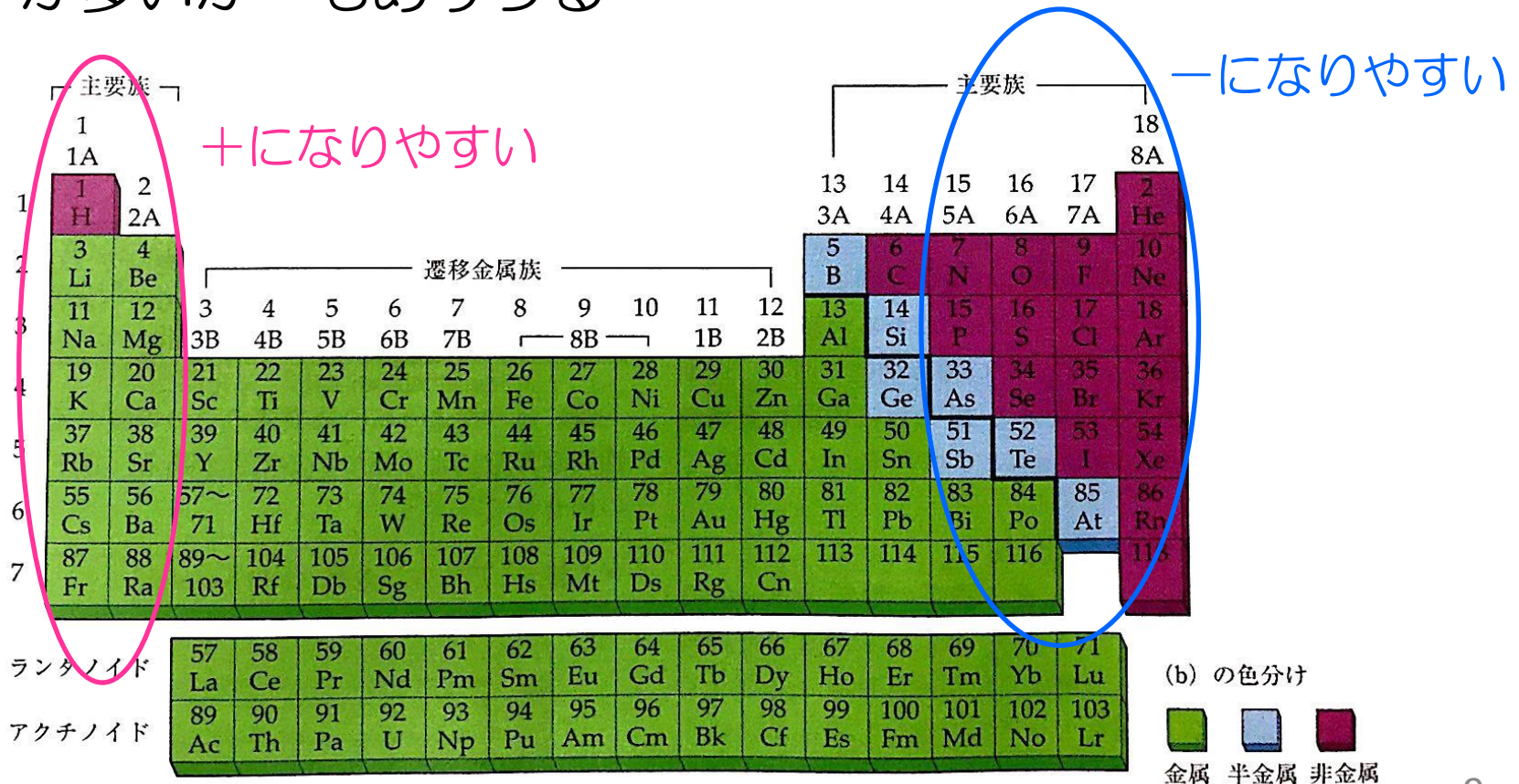
Na⁺は周囲を6個のCl⁻で
Cl⁻は周囲を6個のNa⁺で
囲まれて安定化している

- E. 詳細をVESTAの3次元図
で細かく見てみましょう
- Q. 多電子イオンの項目を読む

イオンの電子配置

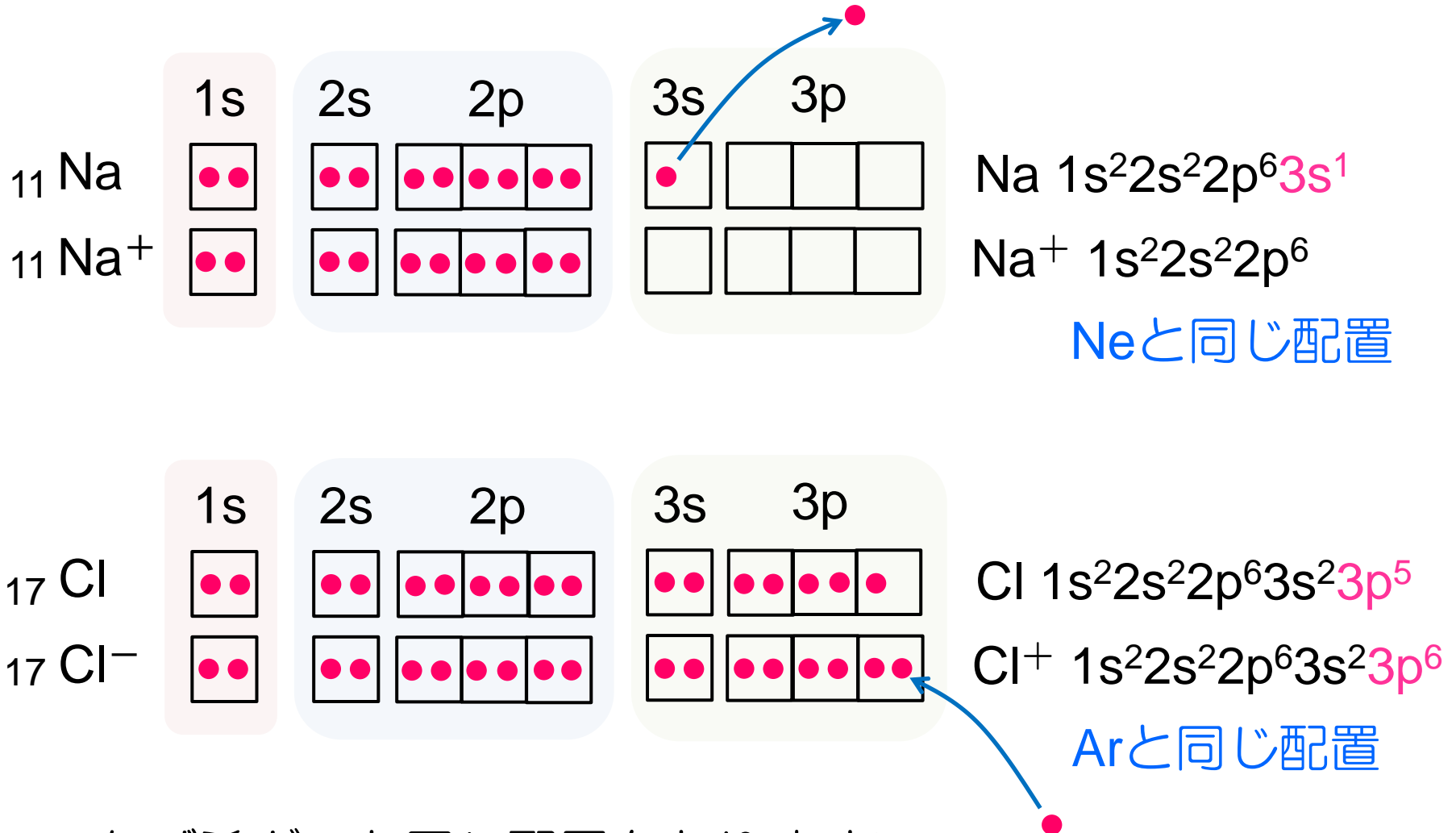
イオン化：電荷的に中性の原子、分子が電子を受け取るか放出するかで電荷を帯びた状態

*+か-かは典型元素はほぼ決まっており、遷移元素は+が多いが-もありうる



イオンの電子配置

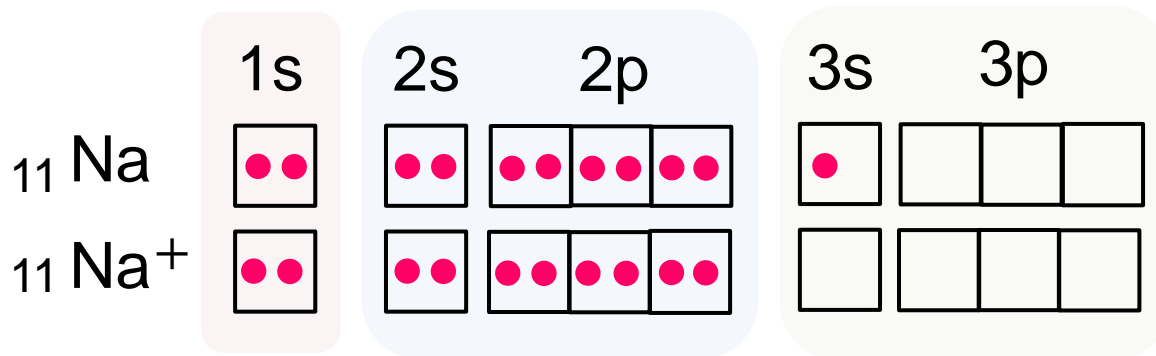
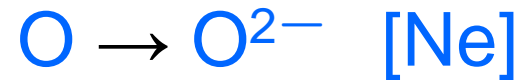
教科書4.2



Q. なぜ希ガスと同じ配置をとりやすい?

イオンの電子配置

典型元素は一番近い希ガスの電子配置でイオン化する

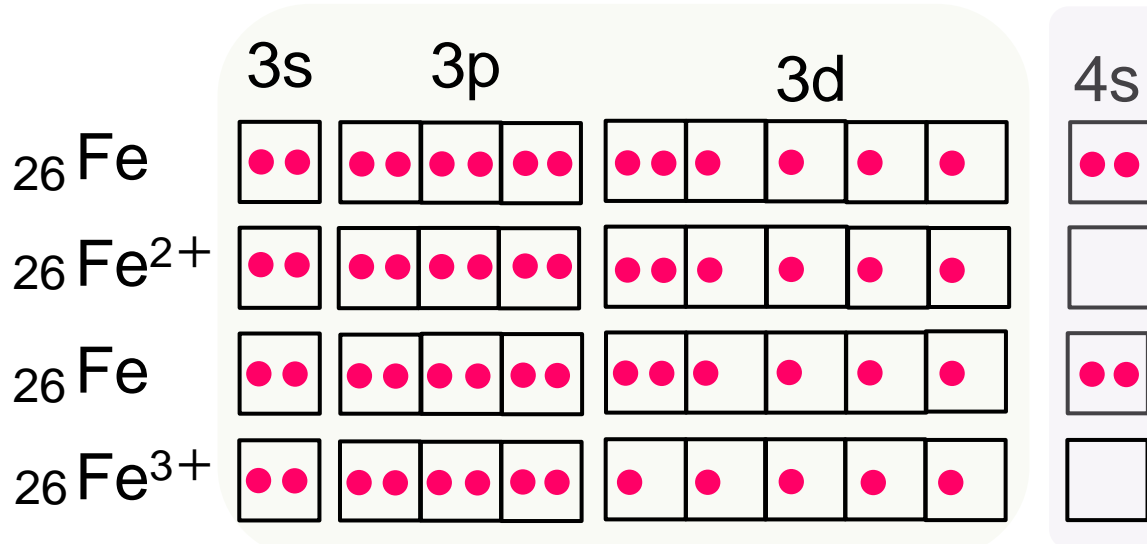


Naが+1価になった不安定性

< 希ガス配置の安定性+イオン化の起源

結晶化、光、溶媒和等

イオンの電子配置

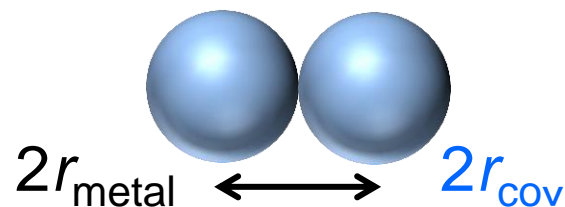


遷移元素は(第4周期なら)3dと4sのエネルギー準位、半閉殻の安定性(前回説明)などが関係してイオン化する
なので、希ガス配置はとらない

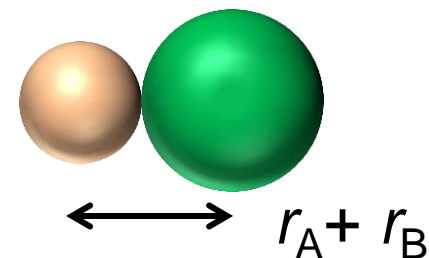
*Feなら3価が安定 ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$)

結合半径

金属結合/**共有結合半径**の定義は
単体金属/**非金属**の最近接距離の1/2

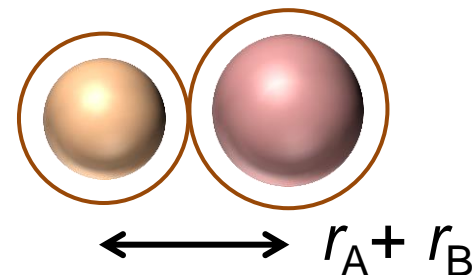


イオン半径の定義は
単体金属の最近接距離の1/2



ファンデルワールス半径は、
非結合原子が近寄れる限界距離

*主に分子性物質で有用

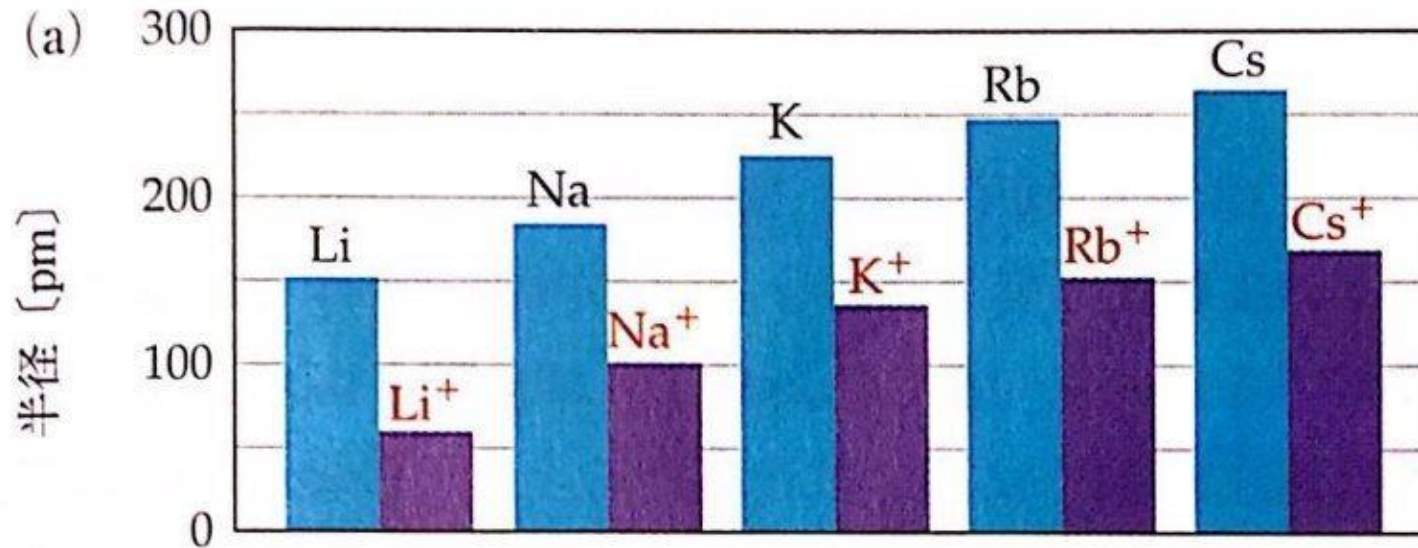


	$r_{\text{cov}}(1)$	r_{ion}
Li	1.33	0.76 (1,6)
O	0.63	1.40 (-2, 6)
Na	1.55	1.02 (1, 6)
Cu	1.12	0.73 (2,6) Å
	単結合	(価数, 配位数)

*酸素のイオン半径だけは覚えておく
他の値は適宜参考書等を見ればよい

イオン半径 (アルカリ金属)

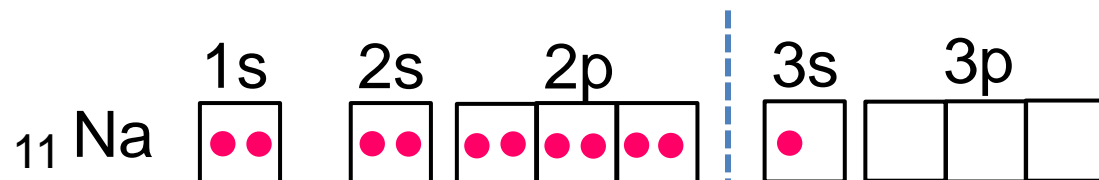
教科書 図4.4(a)



Q. 気づくことは?

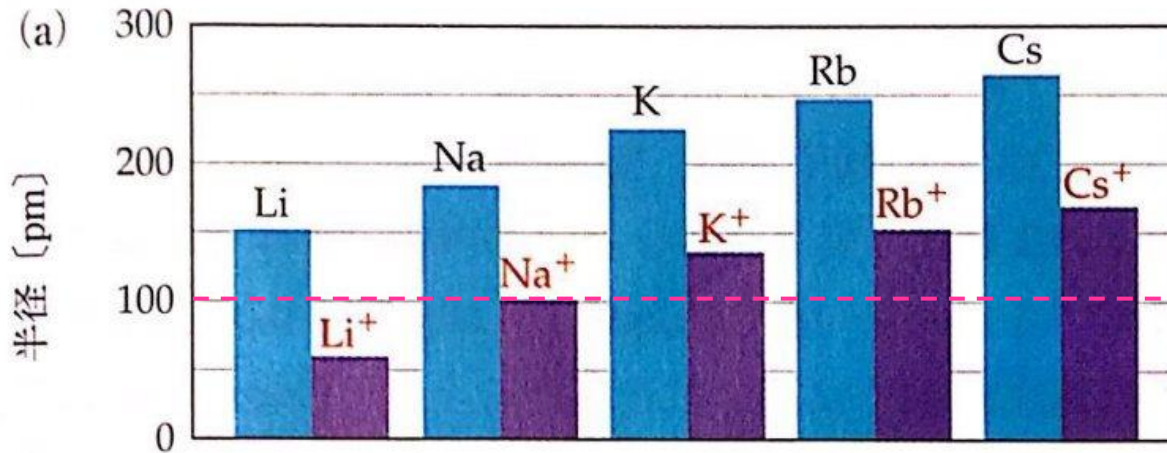
- 中性原子より陽イオンの方が半径小
→ 最外殻の消失 + 有効核電荷の効果
- 原子番号大で半径値が切り上がっていく → 軌道の広がり

* 有効核電荷 (Z_{eff} , 教科書3.10)



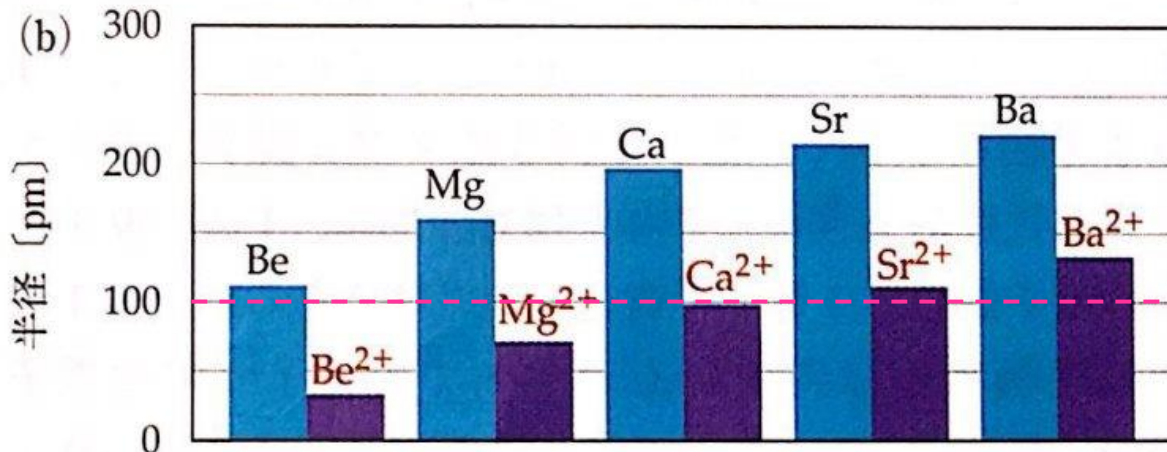
イオン半径 (アルカリ金属)

教科書 図4.4



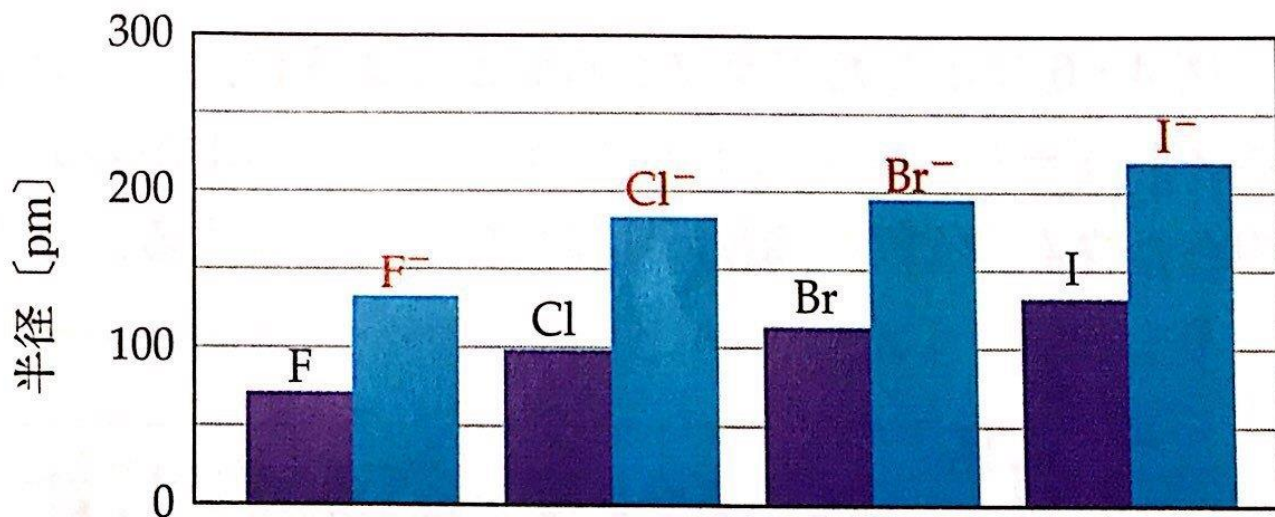
Q. 気づくことは?

- 2価イオンの方が小さい
→有効核電荷増

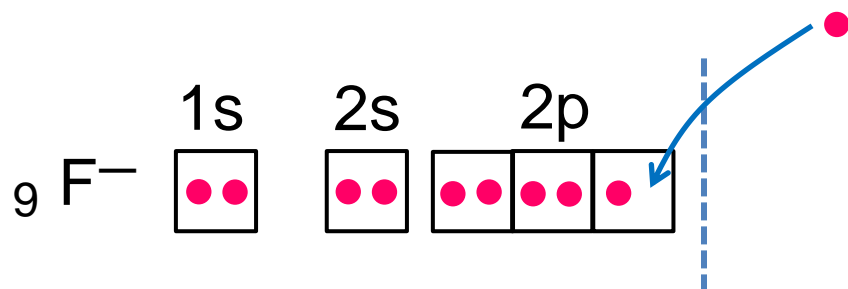


イオン半径 (ハロゲン)

教科書 図4.5

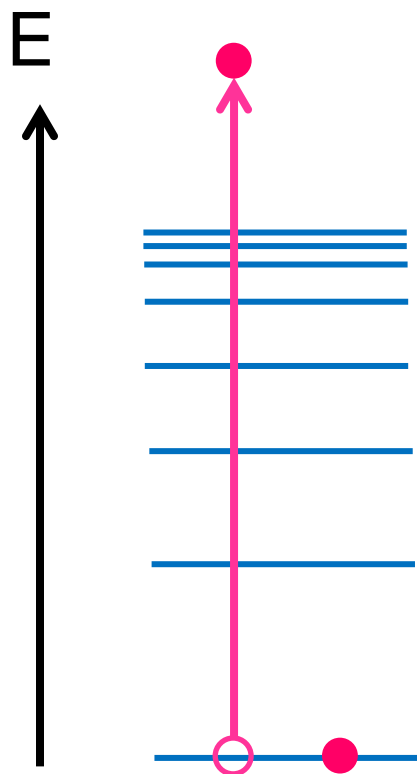


- 最外殻は変わらないので陽イオンと異なる効果
→ 電子間反発
- 原子番号大で半径値が切り上がっていく → 軌道の広がり



イオン化エネルギーとは

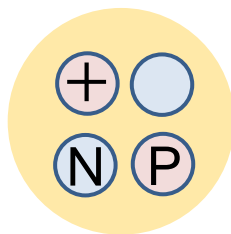
教科書4.4
~4.5



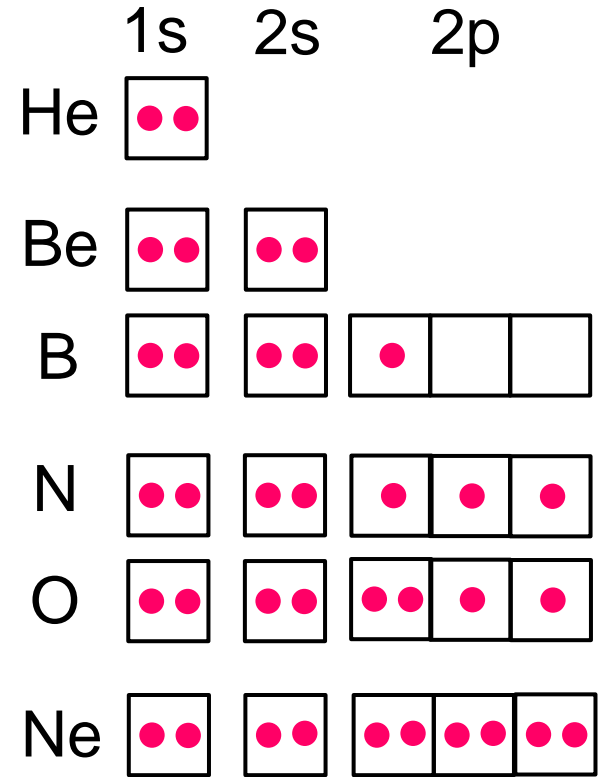
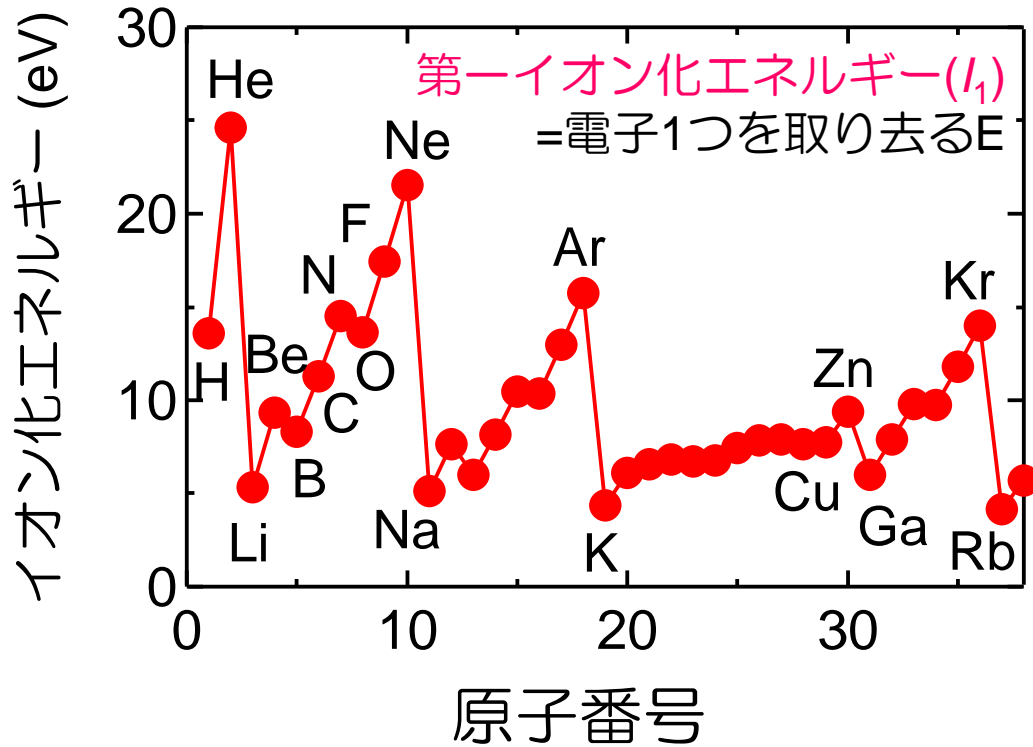
第一イオン化エネルギー：
原子から電子1個を取り去って
イオン化させるため必要なエネルギー



第二イオン化エネルギー：
上の状態から2つめの電子2個を取り去る



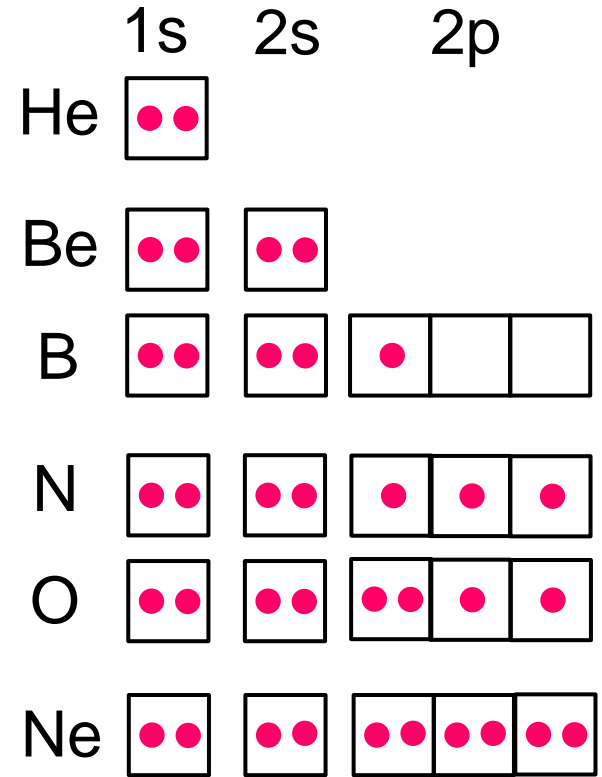
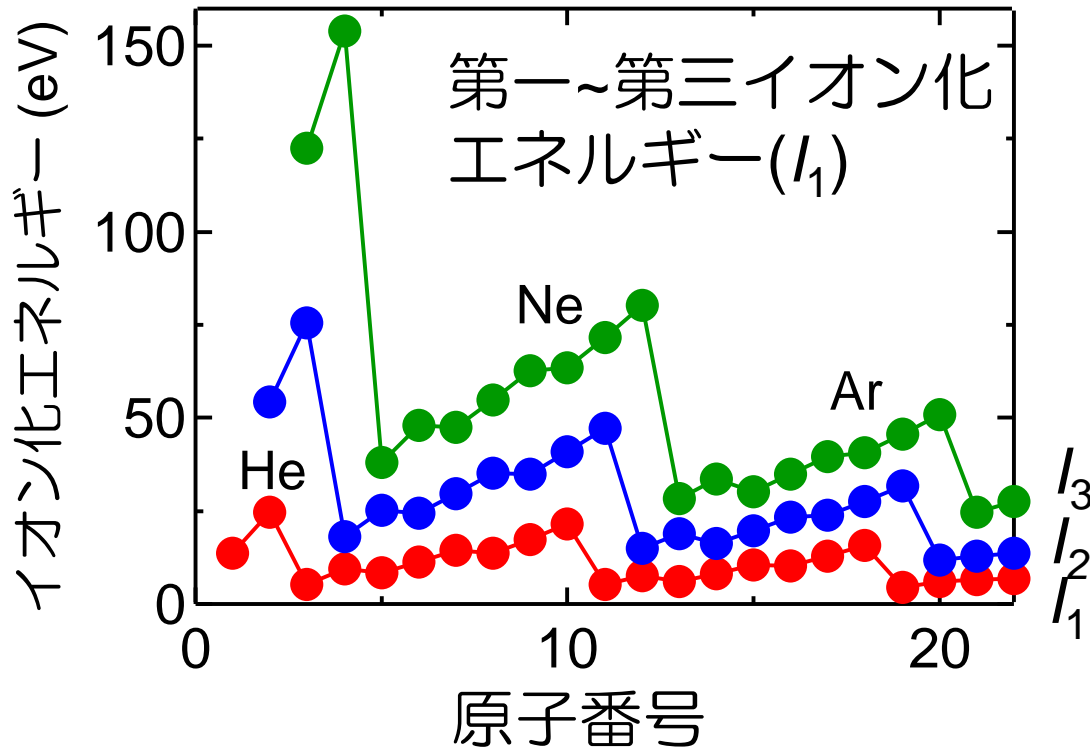
イオン化エネルギー



Q. 気づくことは?

- 希ガスで極大値を示した後、極小値をとる→閉殻の安定化
- I_1 大でイオン化困難、小でイオン化しやすい
- 原子番号大で極大値が切り下がっていく→軌道の広がり
- 細かい入れ替わりがある→閉殻、半閉殻、クーロン反発
(電子配置と密接な関係)

イオン化エネルギー



Q. 気づくことは?

- 第一から第三の順で I が増加 → 核の電荷が増加していくため
- 極大値がずれていく → 閉殻
- 低い原子番号で上昇が顕著 → 閉殻の1s電子が特に安定

電子親和力(electron affinity)

H							He	単位 (eV)
0.75							-0.5	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
0.62	≤ 0	0.28	1.26	-0.07	1.46	3.40	-1.20	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.55	≤ 0	0.44	1.39	0.75	2.08	3.62	-1.00	
K	Ca							
0.50	0.02							

電子親和力: 原子に電子を加えたとき放出されるエネルギー

同一周期で原子番号大きいほどEAも大きい

同一族で原子番号大きいほどEA小さい

Q. つまり陰イオンになりやすいのは?

イオン化エネルギーと電子親和力

第一イオン化エネルギー：原子から電子を取り去り
1価の陽イオンにするために必要なエネルギー

電子親和力：1価の陰イオンになるとき放出するエネルギー

仕事関数：固体表面から電子を引き抜くためのエネルギー

*これらは分光測定、電子状態計算によって求められる

(酸化還元電位：酸化還元反応における電極電位)



最高占有軌道の
エネルギーが重要

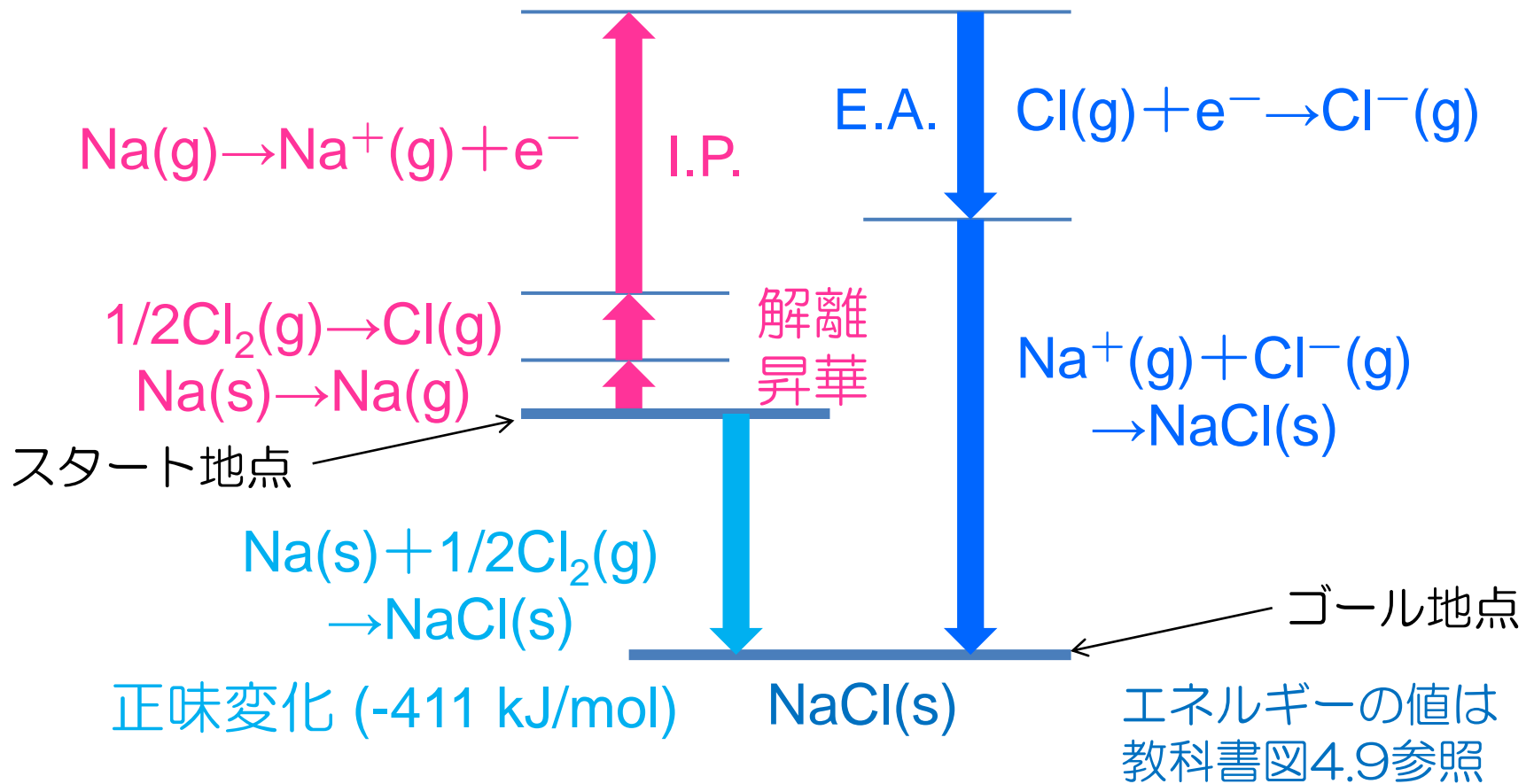
最低非占有軌道の
エネルギーが重要

ボルン・ハーバーサイクル

教科書4.8

ボルン・ハーバーサイクル：格子エネルギー算出の一方法
*熱力学第一法則 (エネルギー保存則=ヘスの法則) に基づく

詳細は熱力学で



格子エネルギー

教科書4.9

Q. NaClのボルン・ハーバーサイクルの正味変化分を計算しましょう

- 正味変化分が**格子エネルギー**にあたります
- 格子エネルギーは、静電エネルギー(クーロン力)の結晶内総和からも計算できます

教科書表4.3 格子エネルギー

Q. 教科書表4.3で気づくことは?

教科書4.9「格子エネルギーは～LiIの順になる」までを読む

Q. 問題 4.16を解く

カチオン	アニオン				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻
Li ⁺	1036	853	807	757	2925
Na ⁺	923	787	747	704	2695
K ⁺	821	715	682	649	2360
Be ²⁺	3505	3020	2914	2800	4443
Mg ²⁺	2957	2524	2440	2327	3791
Ca ²⁺	2630	2258	2176	2074	3401
Al ³⁺	5215	5492	5361	5218	15,916

化合物の命名法

教科書4.10

様々な化合物の命名の規則を(英語含む)理解しましょう

発音は金属側のみ

LiF	フッ化リチウム	lithium fluoride	[líθiəm]
AlCl ₃	塩化アルミニウム	aluminum chloride	[ə'lú:mənəm]
CaBr ₂	臭化カルシウム	calcium bromide	[k'ælsiəm]
BaCl ₂	塩化バリウム	barium chloride	[bériəm]
CrCl ₃	塩化クロム(III)	chromium (III) chloride	[króʊmiəm]
PbS	硫化鉛(II)	lead (II) sulfide	[léd]
Fe ₂ O ₃	酸化鉄(III)	iron (III) oxide	[áɪə-n]
	フッ化マグネシウム	magnesium fluoride	[mægní:ziəm]
	酸化鉄	iron (III) sulfide	

*金属の価数から組成を判断する

Q. 問題4.18, 19を解きましょう

化合物の命名法

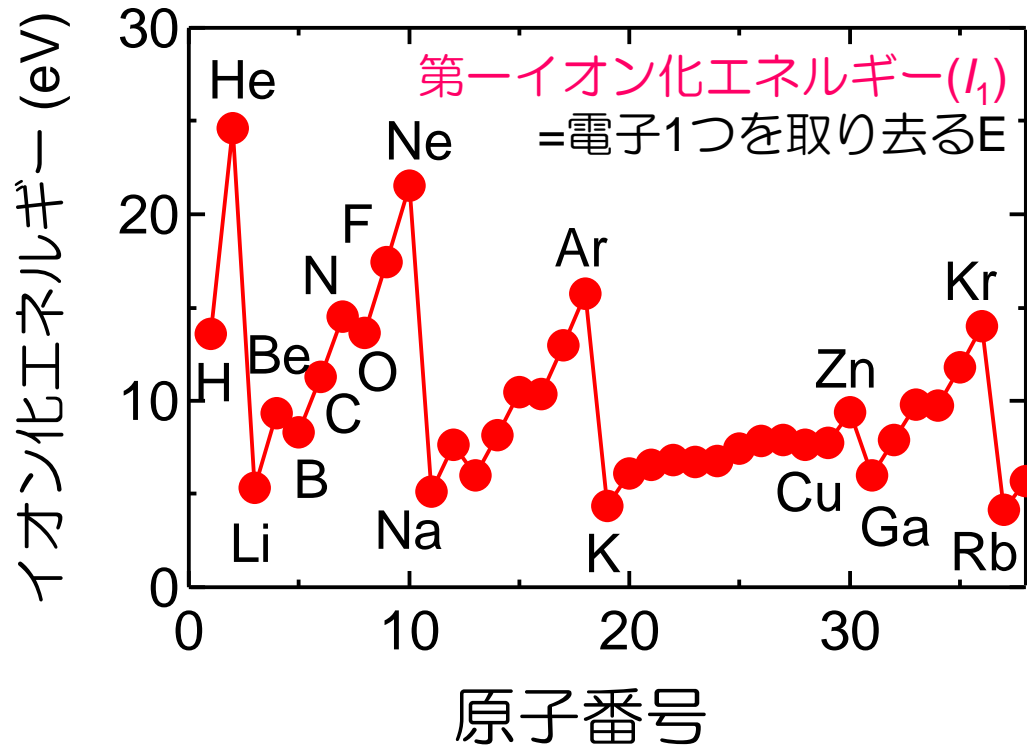
教科書4.10

多原子物質命名の規則(英語含む)を理解しましょう

NH_4^+	アンモニウム	ammonium [əməʊniəm]
CH_3CO_2^-	酢酸イオン	acetate ['æsətèit]
CN^-	シアン化物イオン	cyanide [sáɪənàɪd]
ClO_4^-	過塩素酸イオン	perchlorate [pɜː'klɔret]
OH^-	水酸化物イオン	hydroxide [haɪdráksàɪd]
NO_3^-	硝酸イオン	nitrate [náɪtreɪt]
CO_3^-	炭酸イオン	carbonate [káə-bənèit]
SO_4^-	硫酸イオン	sulfite ['sʌlfait]
PO_4^-	リン酸イオン	phosphate [fásfeɪt]

Q. 問題4.21を解きましょう

本日の最重要ポイント



イオン化エネルギーの原子番号依存性の特徴と電子構造との関係

第4回まとめ

今回は、原子の構造について

- イオン結合とイオン半径
- イオン化エネルギーと電子構造の関係
- ボルン・ハーバーサイクル

を学んだ

次回は「原子間結合則と分子構造」について
学びます

*4.11~4.13を通読しておくこと(次回の小テスト)

*オクテット則などは次回以降

一般化学 第4回小テスト

Q1. 第4回のキーワードを記しなさい

Q2. N_3^- の電子配置を $1s^2 2s^2 \dots$ の表現で表しなさい

Q3. Oと O_2^- どちらが大きいか、その理由も説明しなさい

Q4. イオン化エネルギーの定義は何か?

Q5. 右は I_1 の図である。
読み取れる特徴と理由を
2つ述べよ。

