

基礎無機化学 第7回

原子パラメーター(1)

原子とイオンの半径, イオン化エネルギー

本日のポイント

原子とイオンの半径

右に行くと小さく → スレーターの規則で説明可

下に行くと大きい → 主量子数の増加

d・fブロックの後の原子は少し小さくなる

イオン化エネルギー

右に行くと大きく, 下に行くと小さい傾向

(理由は半径と同じ)

入る軌道が変わるときなどにも変動

原子は様々な特徴を持つ。例えば.....

- どんな大きさなのか？
- 電子を放出しやすいか？
(正イオン=カチオンになりやすいか？)
- 電子を受け取りやすいか？
(負イオン=アニオンになりやすいか？)

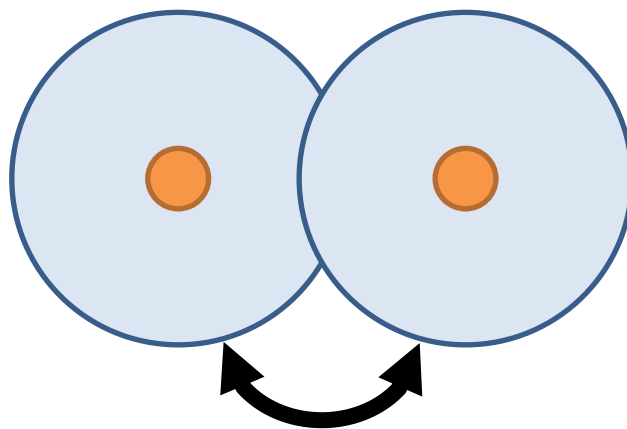
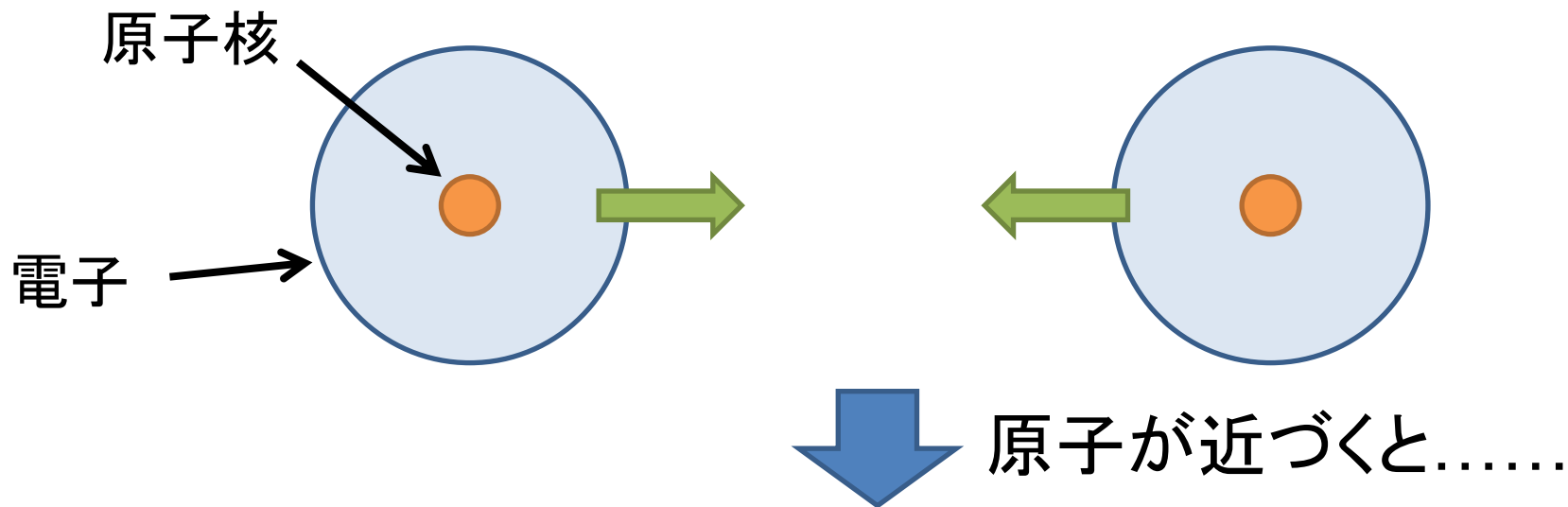
などである。

これらの違いにより、異なる原子は異なる性質を示し、反応性の異なる分子を作ったり、電気的性質が違ってきたりする。

今回と次回の講義では、原子にはどんな特徴があり、それらが何によって決まってくるのかを説明する。

原子とイオンの半径

原子の「大きさ」とはなんだろうか？



近づいた電子同士が強く反発

2つの原子の電子同士の反発が十分強くなる距離
= 2つの原子の半径の和

と、考えられる。

ただし、すでに学んだように、電子の軌道には明確な境界は無い(無限遠まで薄く広がる)。

だから、原子の半径もきっちり正確な値として決まるわけでは無いし、同じ原子でも、相手や条件によって微妙に変わる。

※ 同じ原子なら「だいたい同じ」にはなる。

原子の「半径」、実はいくつかの種類がある。

1. ファンデルワールス半径

結合を作っていない原子同士が近づける距離
(教科書で出てくるのは少し先だが, ここで説明)

2. 金属結合半径 & 共有結合半径

共有結合, または金属結合を作っている原子間の距離. 両者はよく似た概念.

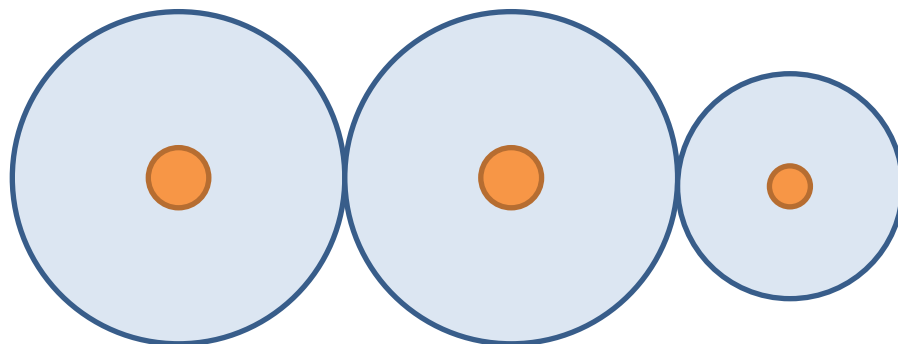
3. イオン半径

イオン同士が近づける距離

これらを順番に説明していこう.

1. ファンデルワールス半径

「分子の接触」を考える際に一番ぴったりの半径.

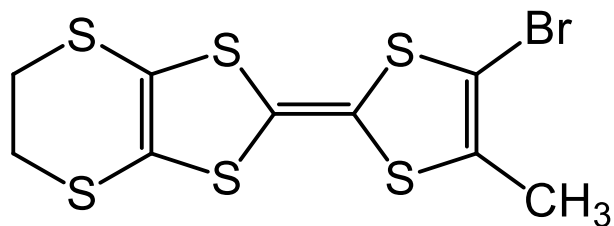


このぐらいの距離までなら原子がほとんど反発せずに近づく事ができる, という距離.

もちろん原子の種類により半径は違う.

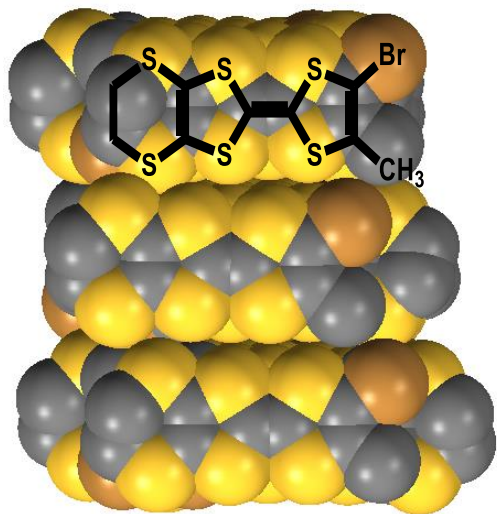
例えば, ガス中で分子同士がぶつかる距離, 結晶中で分子がぴったり積み重なったときの距離, タンパク質を折りたたむ限界, などはこれで決まる.

例えばこんな感じ.

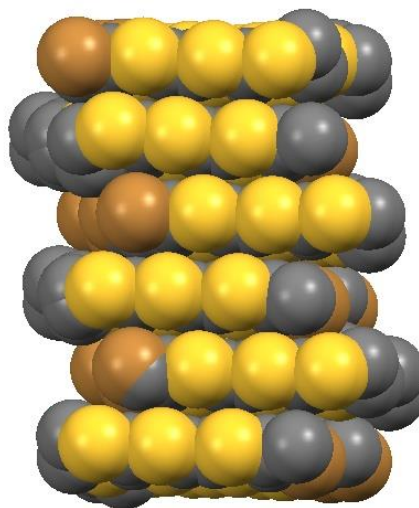


を含む, ある結晶の部分構造

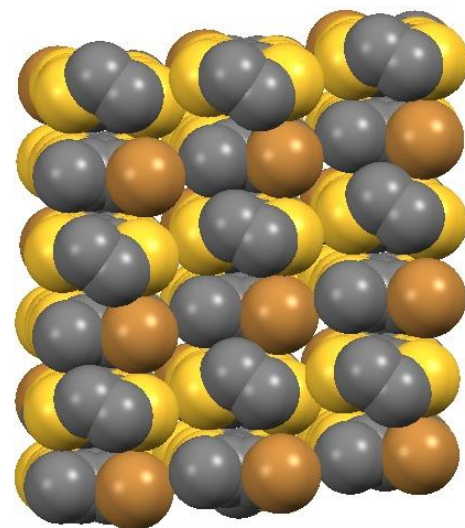
※原子を, ファンデルワールス半径の球で描画



(上から)



(横から)



(正面から)

この半径で接するよう積み重なっているのがわかる.

ファンデルワールス半径は何で決まるのか？

原子の電子同士が強く反発する距離.

→ 原子の一番外側, 最外殻電子の広がりで決まる.

最外殻電子が遠くまで広がる → 半径が大きい
(遠いところで電子がぶつかり, すぐ反発が強くなる)

最外殻電子が原子核に近い → 半径が小さい
(すぐそばまで電子がぶつからず, 近づける)

と, 大雑把には予想できる.

では、最外殻電子の広がり方は何で決まるのか？

→ 大まかには、最外殻の主量子数と有効核電荷

1. 主量子数が大きい = 核から遠い軌道

例：2s軌道は1s軌道より遠くに存在

・周期表を下がると、最外殻の電子配置は同じで最外殻の主量子数だけ増える

例： ${}_6\text{C}$ は $(2s)^2(2p)^2$ ， ${}_{14}\text{Si}$ は $(3s)^2(3p)^2$

∴ 多分ケイ素の方が炭素より大きい

※同族元素では、最外殻から見た有効核電荷が同程度のため、主量子数だけでほぼ話が済む。

ちょっとした注意

この講義資料では、表示できるスペースに限られる関係上、「最外殻の主量子数」を単に「主量子数」と書いていることがあります（講義中に説明済み）。

しかしながら本来は、主量子数は軌道の一つ一つやそこに入っている電子に対し定義されるものなので、「どの電子の主量子数なのか？」をきちんと明示してやる必要があります（例えば「炭素原子の主量子数」などというものは存在しない）。

学生の皆さんが課題や試験の解答を作成する際はこの点を注意して下さい。

2. 有効核電荷が大きい = 核に強く引っ張られる

∴「同じ軌道なら」、最外殻電子から見た有効核電荷が大きいほど原子は小さいだろう。

・同じ周期なら、右に行くほど最外殻電子から見た有効核電荷が大きい。

例：第2周期の右の方の元素（最外殻は2p）
最外殻電子から見た有効核電荷

${}_6\text{C}(3.25)$, ${}_7\text{N}(3.90)$, ${}_8\text{O}(4.55)$, ${}_9\text{F}(5.20)$

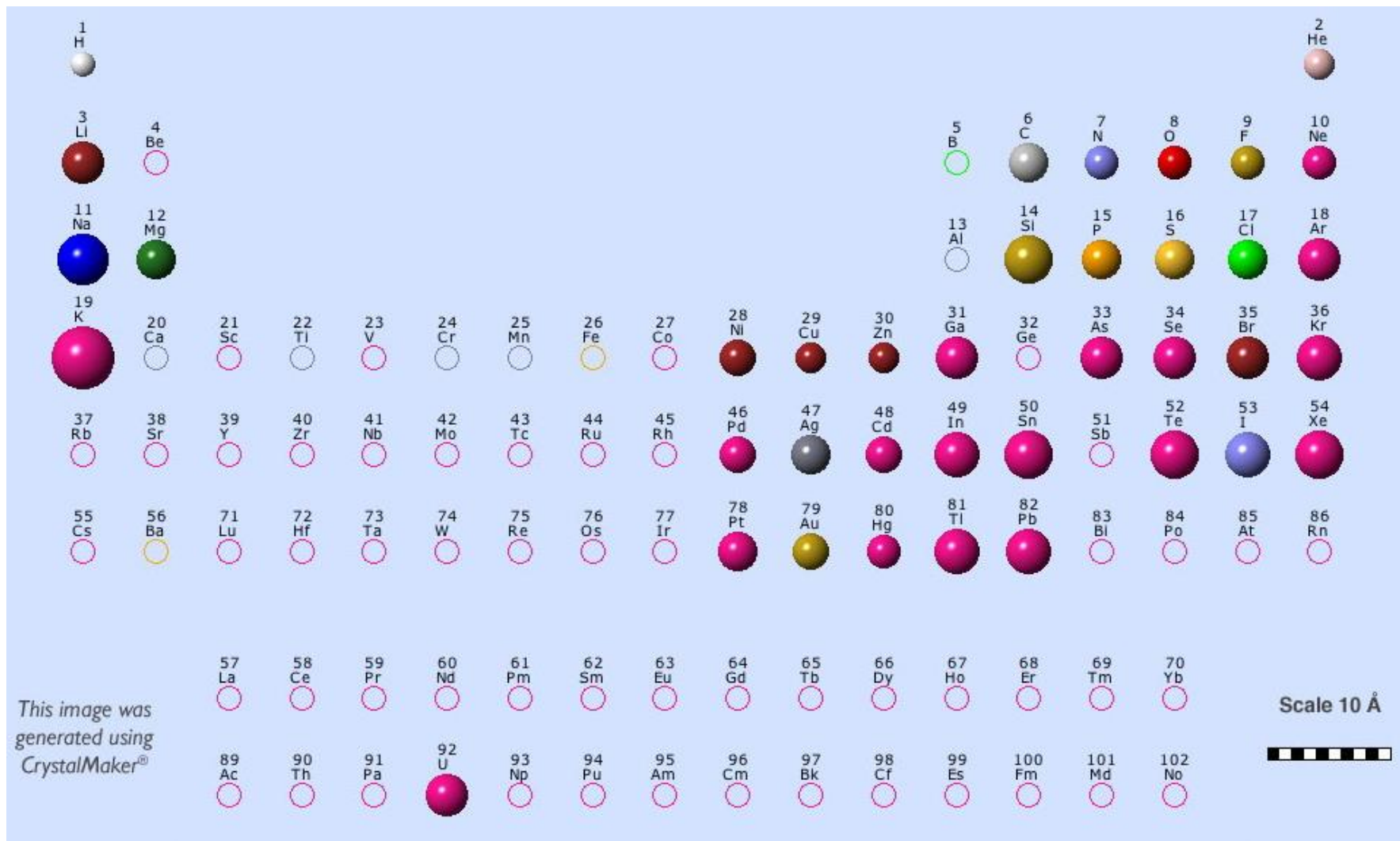
∴多分大きさは $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$ 。

周期表の右ほど小さくなる傾向がある。

※ただし、実はファンデルワールス半径に関してはそれほどきれいにこの関係が成り立つわけでは無い。

参考1: Crystal Maker Software社のページより.

<http://crystalmaker.com/support/tutorials/crystalmaker/atomicradii/index.html>



ファンデルワールス半径: 結合していない二つの中性原子間の距離
→ 測定しにくい元素が多い(特に金属元素)

参考2: S. S. Batsanovが各種データをまとめて作成した表

Li 2.2 2.63	Be 1.9 2.23												B 1.8 2.05	C 1.7 1.96	N 1.6 1.79	O 1.55 1.71	F 1.5 1.65
Na 2.4 2.77	Mg 2.2 2.42												Al 2.1 2.40	Si 2.1 2.26	P 1.95 2.14	S 1.8 2.06	Cl 1.8 2.05
K 2.8 3.02	Ca 2.4 2.78	Sc 2.3 2.62	Ti 2.15 2.44	V 2.05 2.27	Cr 2.05 2.23	Mn 2.05 2.25	Fe 2.05 2.27	Co 2.0 2.25	Ni 2.0 2.23	Cu 2.0 2.27	Zn 2.1 2.24	Ga 2.1 2.41	Ge 2.1 2.32	As 2.05 2.25	Se 1.9 2.18	Br 1.9 2.10	
Rb 2.9 3.15	Sr 2.55 2.94	Y 2.4 2.71	Zr 2.3 2.57	Nb 2.15 2.46	Mo 2.1 2.39	Tc 2.05 2.37	Ru 2.05 2.37	Rh 2.0 2.32	Pd 2.05 2.35	Ag 2.1 2.37	Cd 2.2 2.37	In 2.2 2.53	Sn 2.25 2.46	Sb 2.2 2.41	Te 2.1 2.36	I 2.1 2.22	
Cs 3.0 3.30	Ba 2.7 3.05	La 2.5 2.81	Hf 2.25 2.52	Ta 2.2 2.42	W 2.1 2.36	Re 2.05 2.35	Os 2.0 2.33	Ir 2.0 2.34	Pt 2.05 2.37	Au 2.1 2.41	Hg 2.05 2.25	Tl 2.2 2.53	Pb 2.3 2.53	Bi 2.3 3.52	Po	At	
		Th 2.4 2.75	U 2.3 2.65														

Inorg. Mater., **37**, 1031-1046 (2001) より

※上段の値と下段の値は、算出法が違う。

上段: 結晶中での原子の占める体積から算出

下段: ファンデルワールス相互作用により原子間距離が平衡となる距離から算出

2. 金属結合半径, 共有結合半径

原子同士が「結合」しているときの半径

※結合に関しては, もう少し後の講義で詳しく説明

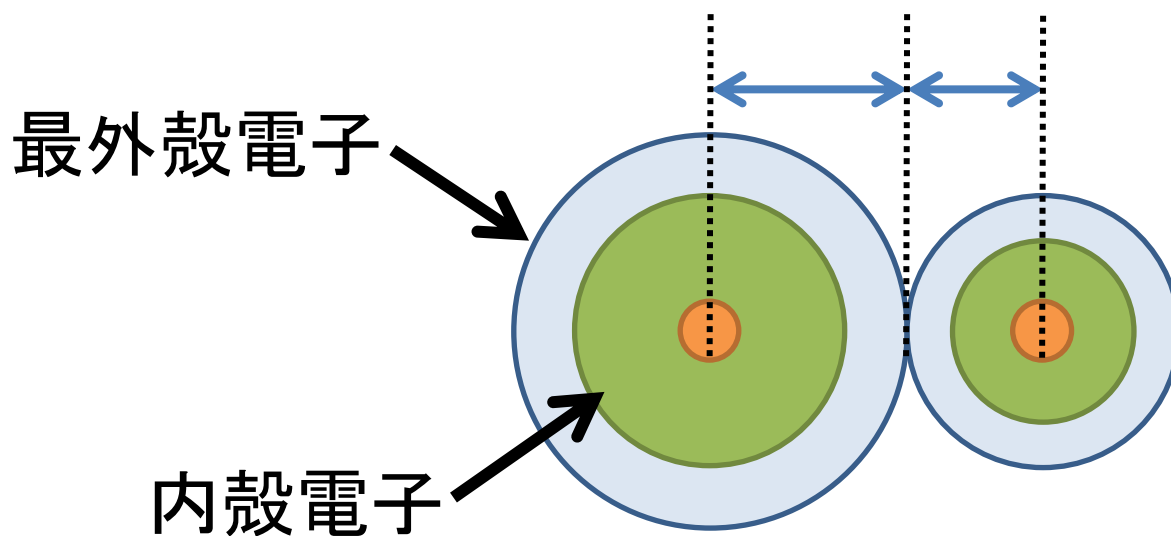
結合している原子同士は, 最外殻電子を一部共有

→ ファンデルワールス半径よりもっと近づける

ということか？

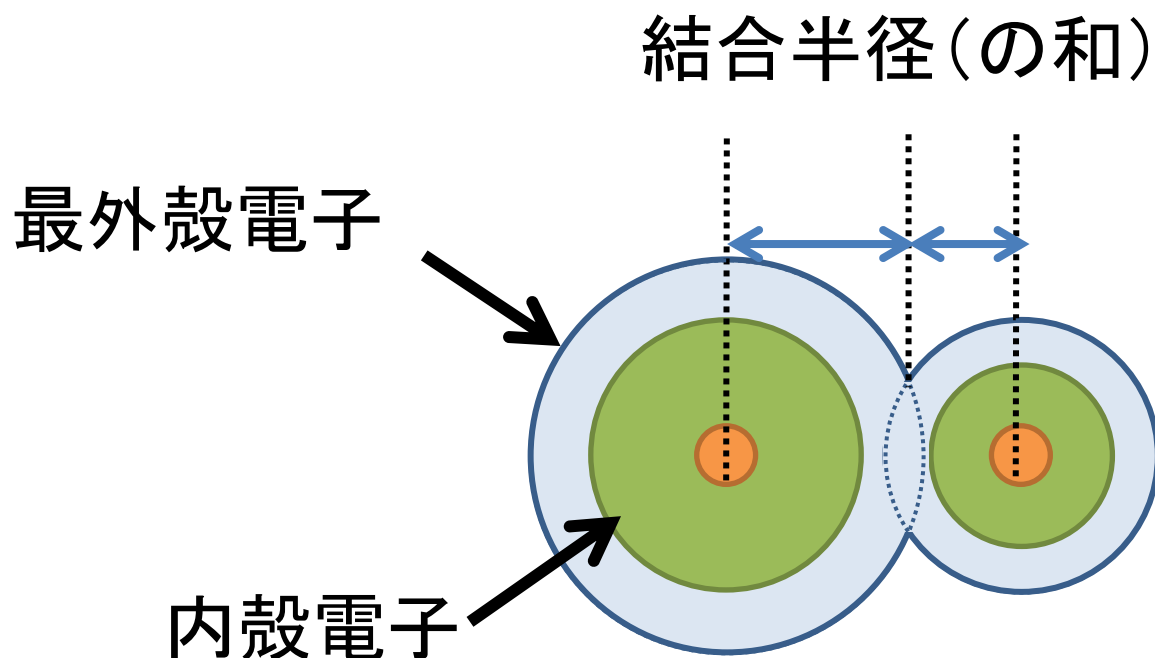
結合していないとき

ファンデルワールス半径(の和)



ファンデルワールス半径の和までしか近づけない

結合しているとき：一部の電子を原子間で共有



結合に使われている最外殻電子は、**両方の原子の軌道に広がって存在**。反発が減り、もっと近づける。
(結合半径は、ファンデルワールス半径より小さい)

金属結合の場合

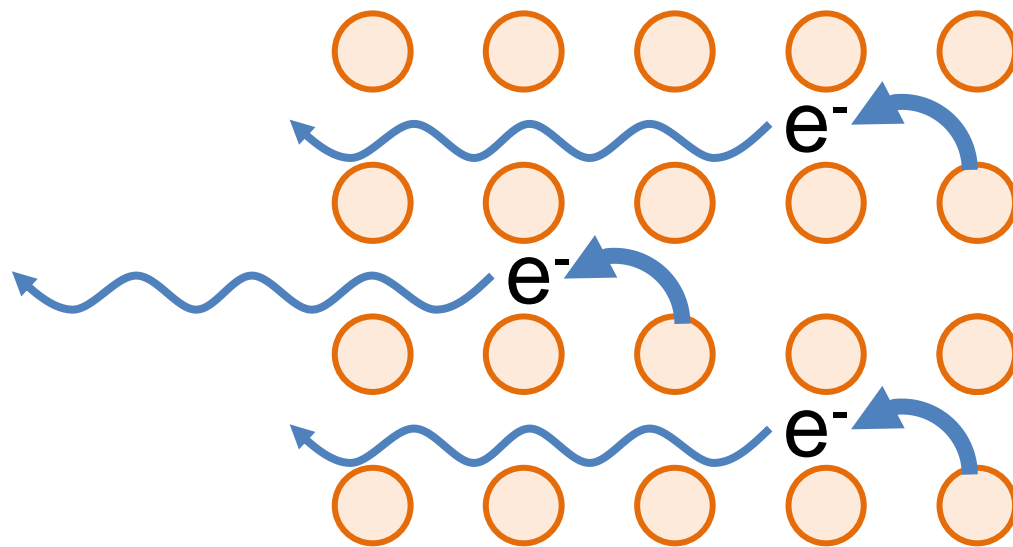
共有結合半径とだいたい一緒。
違うのは、

共有結合：ほぼ、隣の原子との間で電子を共有

金属結合：金属の塊全体で電子を共有

（電子はものすごく広い範囲に広がる）

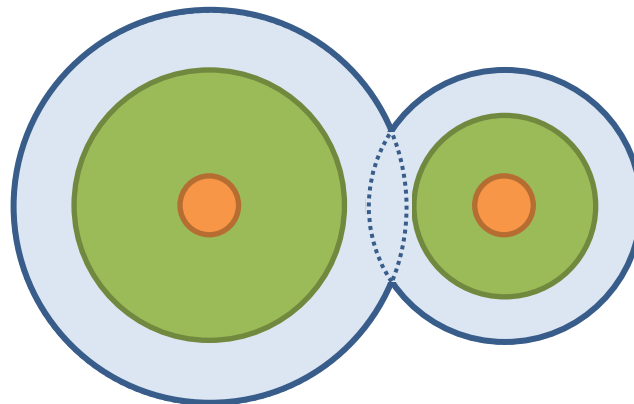
と言う点だけ。



共有結合半径・金属結合半径は，大まかには
外殻電子(と内殻電子)の広がっている大きさで決まる。
※最外殻(の一部)を共有しているが，他の電子は
ぶつかって反発を示す。

電子が遠くまで広がる → 半径が大きい
電子が原子核に近い → 半径が小さい

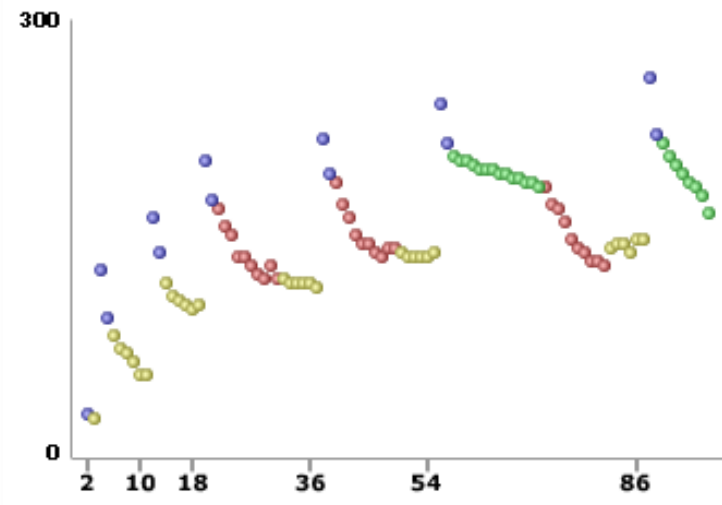
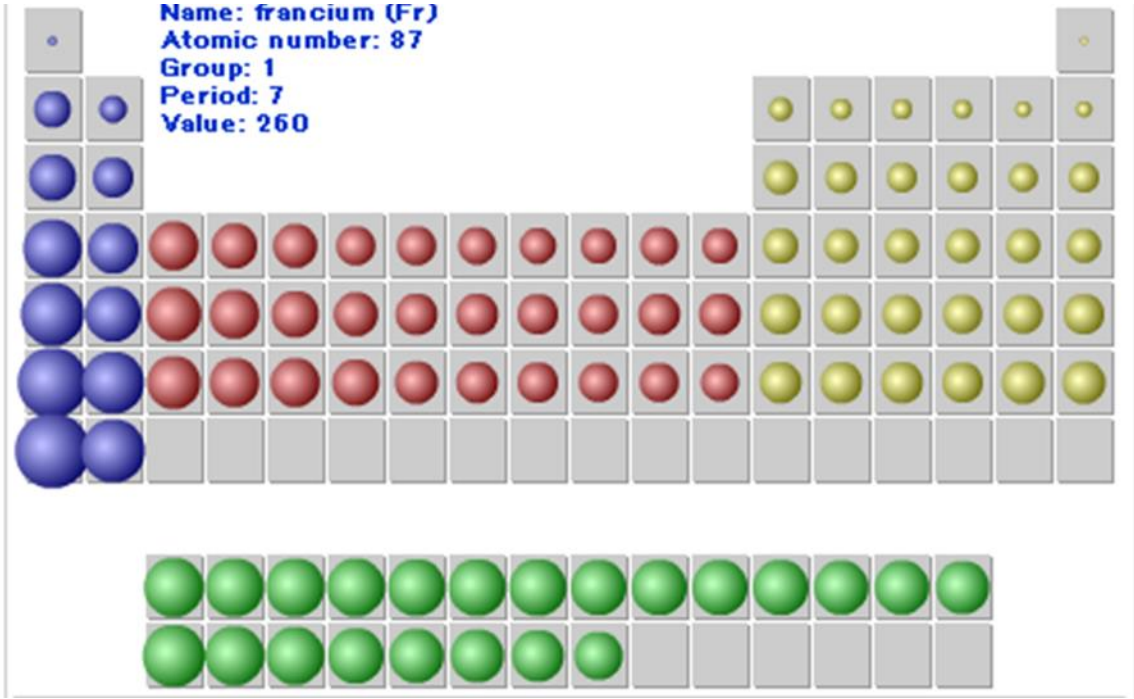
つまり，ファンデルワールス半径と同じ傾向



参考：結合半径

<http://www.webelements.com/>

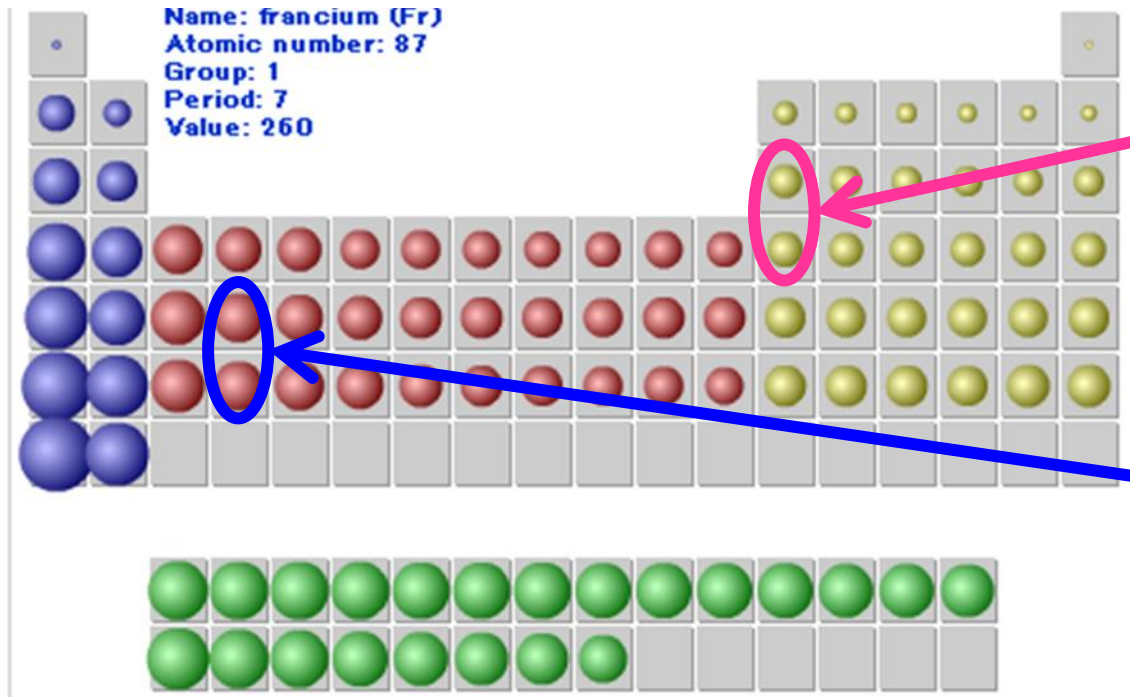
Web Elements: the periodic table on the web より



周期表を右に行くほど原子は小さくなり，
周期表を下に行くほど原子は大きくなる。

(一部で少しずれるが，かなり系統的に変化)

「下に行くほど主量子数が大きく、原子は大きい」
→ 一部に例外



Al (1.26 Å)
→ Ga (1.24 Å)
(下の方が小)

Zr (1.75 Å)
→ Hf (1.75 Å)
(下と同サイズ)

直前にdブロックやfブロックが挟まるため
(最外殻電子からみた有効核電荷が増え原子が小さく)

第4周期を例にとり説明

族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4



核の電荷は+1ずつ増える

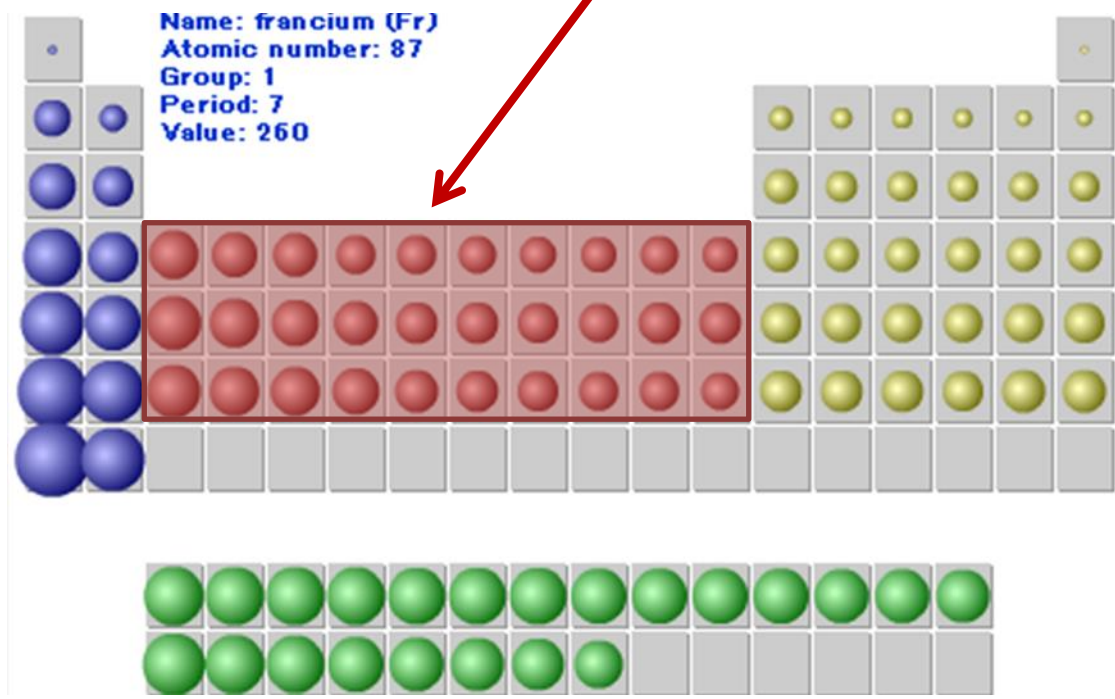
ここまでで4s軌道埋まる



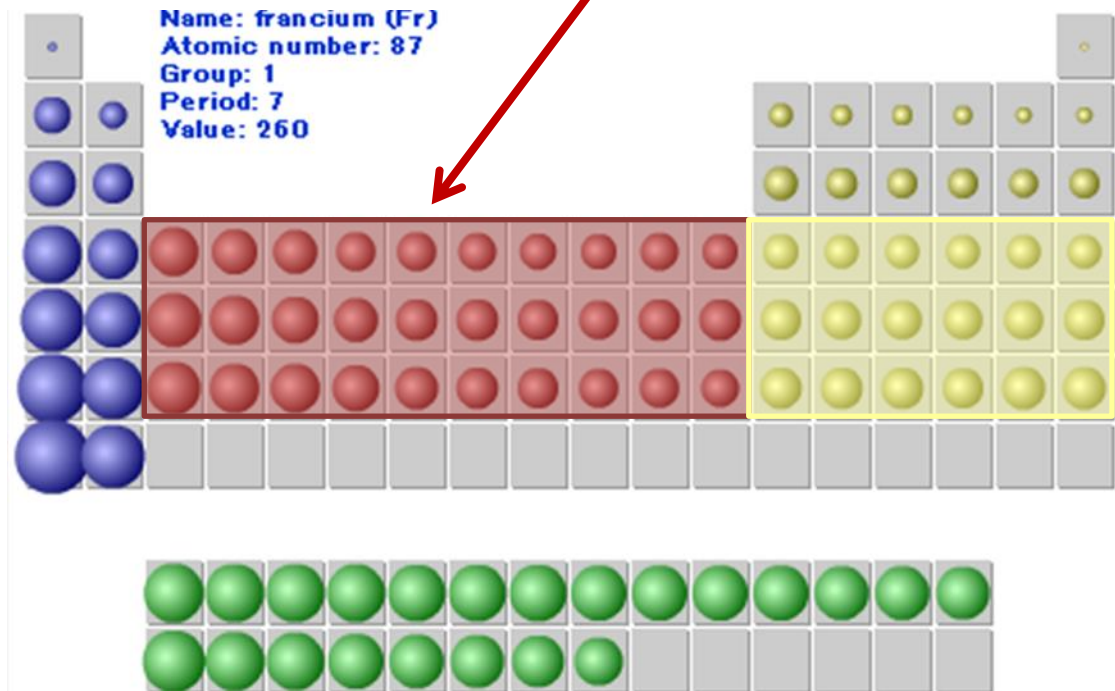
3d軌道に電子が入っていく
しかし遮蔽効果は不十分

核電荷が1増えるごとに、遮蔽効果は0.85増える。
 差の0.15ずつ、最外殻の電子の感じる核電荷が増えていく
 = 電子はそれだけ強く束縛される
 → 原子が小さくなる

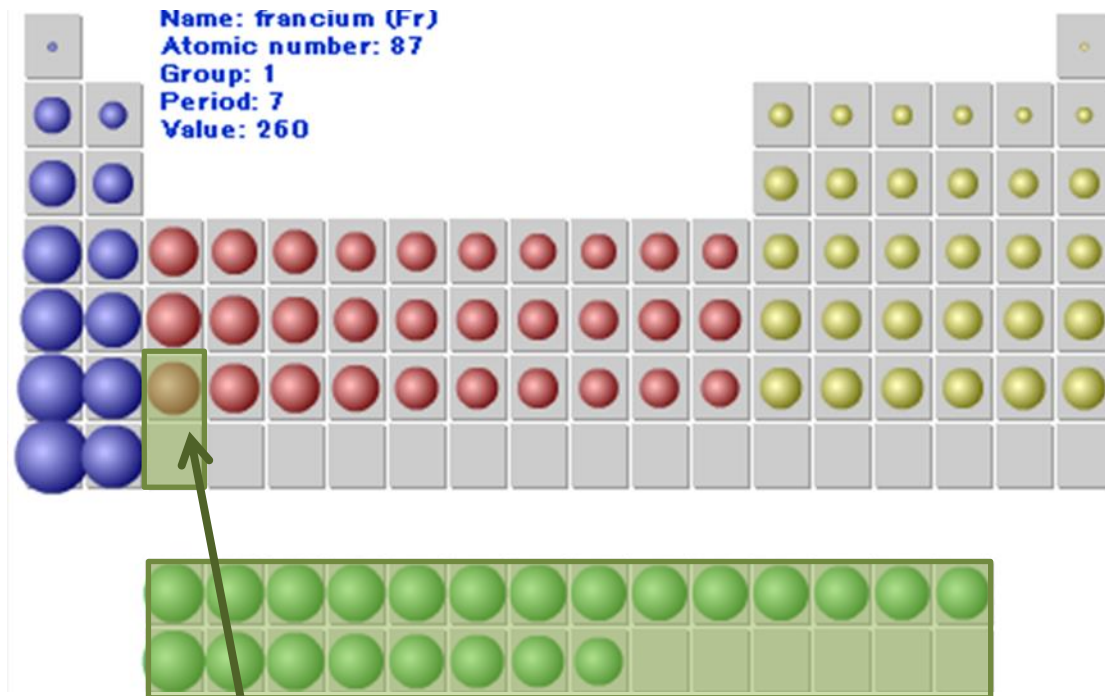
dブロックが挟まる
(半径は徐々に小さく)



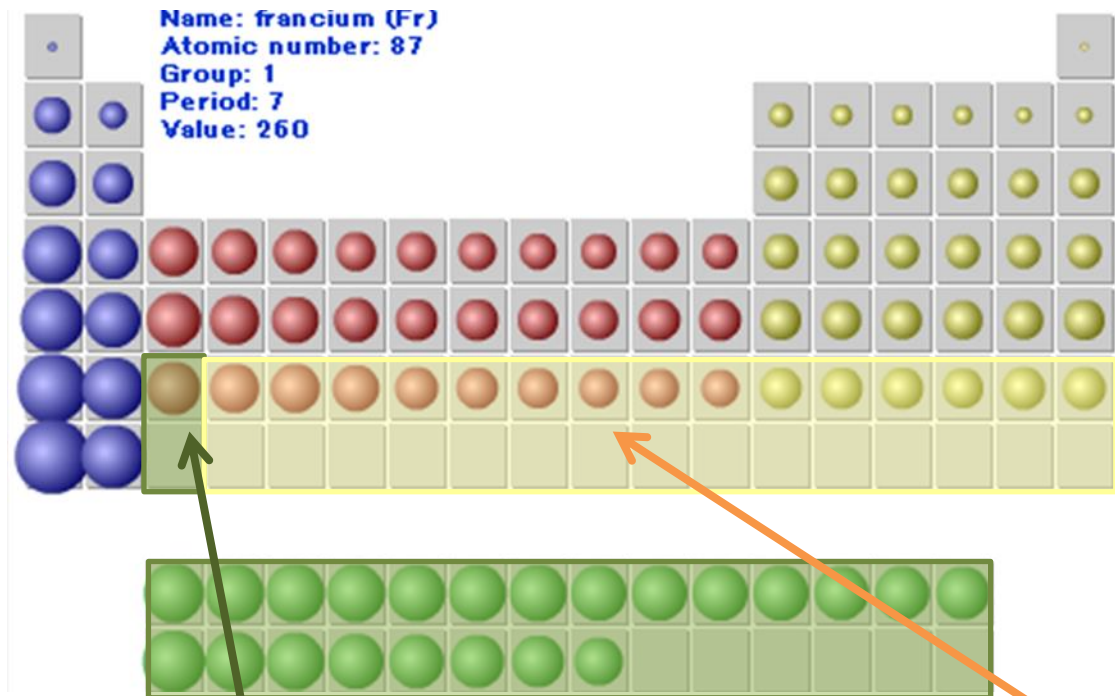
dブロックが挟まる
(半径は徐々に小さく)



その後の原子も
小さくなっている



fブロックが挟まる
 (半径は徐々に小さく)



fブロックが挟まる
 (半径は徐々に小さく)

その後の原子も
 小さくなっている

3. イオン半径

カチオン(正イオン)とアニオン(負イオン)で大きく異なる.

- ・カチオン: 原子から, (最外殻)電子が引き抜かれたもの
 - 電子同士の反発(=遮蔽)が減る
 - 有効核電荷が増える
 - 引力が増え, 小さくなる
- ・価電子が全部引き抜かれたイオンの場合 (Ca^{2+} , Al^{3+} 等)
 - 最外殻が, 一つ下の主量子数の軌道に
($\text{Ca}:4s \rightarrow \text{Ca}^{2+}:3s, 3p$, $\text{Al}:3s, 3p \rightarrow \text{Al}^{3+}:2s, 2p$)
 - 主量子数が小さい軌道は, 一段小さい
 - 原子のサイズは小さくなる

カチオンは, 元の原子より小さい

- ・アニオン: 原子に電子を付け加えたもの
 - 他の最外殻電子との反発(遮蔽)が増える
 - 有効核電荷が減る
 - 引力が減り, 大きくなる

アニオンは, 元の原子よりだいぶ大きい

Sizes of atoms and their ions in pm

Group 1		Group 2		Group 13		Group 16		Group 17	
Li ⁺ 90	Li 134	Be ²⁺ 59	Be 90	B ³⁺ 41	B 82	O 73	O ²⁻ 126	F 71	F ⁻ 119
Na ⁺ 116	Na 154	Mg ²⁺ 86	Mg 130	Al ³⁺ 68	Al 118	S 102	S ²⁻ 170	Cl 99	Cl ⁻ 167
K ⁺ 152	K 196	Ca ²⁺ 114	Ca 174	Ga ³⁺ 76	Ga 126	Se 116	Se ²⁻ 184	Br 114	Br ⁻ 182
Rb ⁺ 166	Rb 211	Sr ²⁺ 132	Sr 192	In ³⁺ 94	In 144	Te 135	Te ²⁻ 207	I 133	I ⁻ 206

灰色: 中性原子
赤: カチオン
青: アニオン

wikipedia英語版より

原子の大きさは、様々なところに影響する

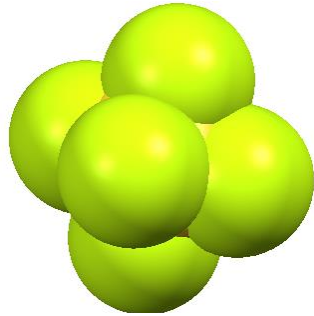
- ・結晶構造(どんなパッキングが可能か)
- ・分子の反応性
 - 反応できる隙間はあるか？
 - 結合した原子は邪魔にならないか？
- ・結合の本数
 - 小さい原子の周囲に、大きな原子が多数結合するのは不可能(スペースが無い).
 - 逆に大きな原子の周りになら、小さな原子が多数結合することができる.

例えば, XF_6 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) という分子 (周期表で縦)

OF_6

存在しない.

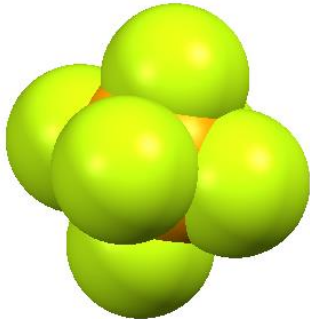
理由: Oが小さく, 6個のFは結合できず



SF_6

非常に安定で, ほとんど反応しない.

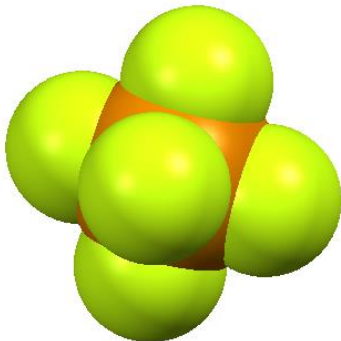
理由: Sが安定なフッ素原子に囲まれており, 反応できる部分が無い.



SeF_6

頑張れば多少は反応する.

理由: Seの方がSより大きく, 反応性の高いSe原子がちょっと露出.

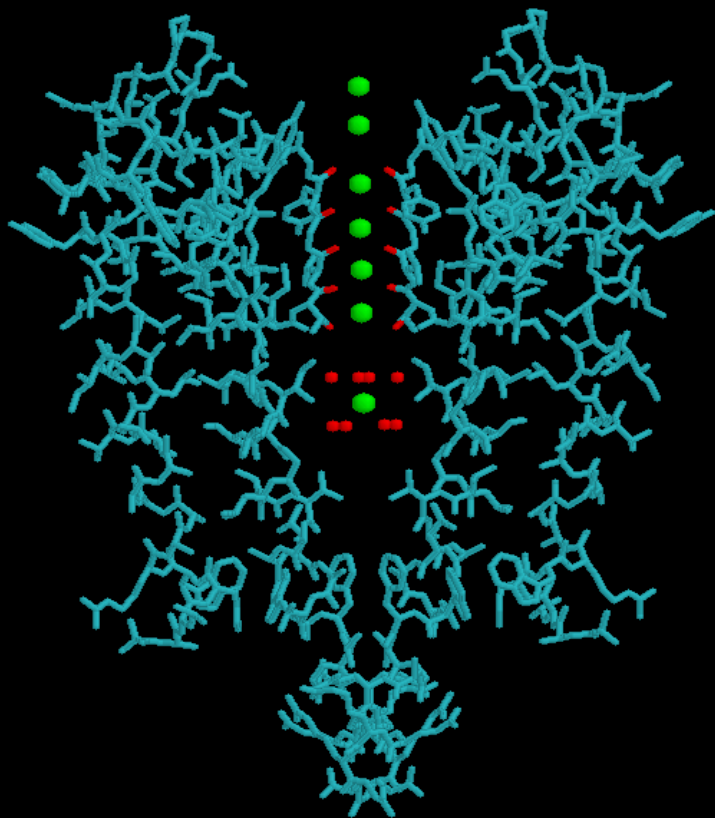


TeF_6

かなり反応性が高い. 水とも反応.

理由: Teがかなり大きく, 不活性なフッ素の隙間から露出している.

例えば、細胞のカリウムチャンネル



<http://www.pdbj.org/mom/index.php?p=038>

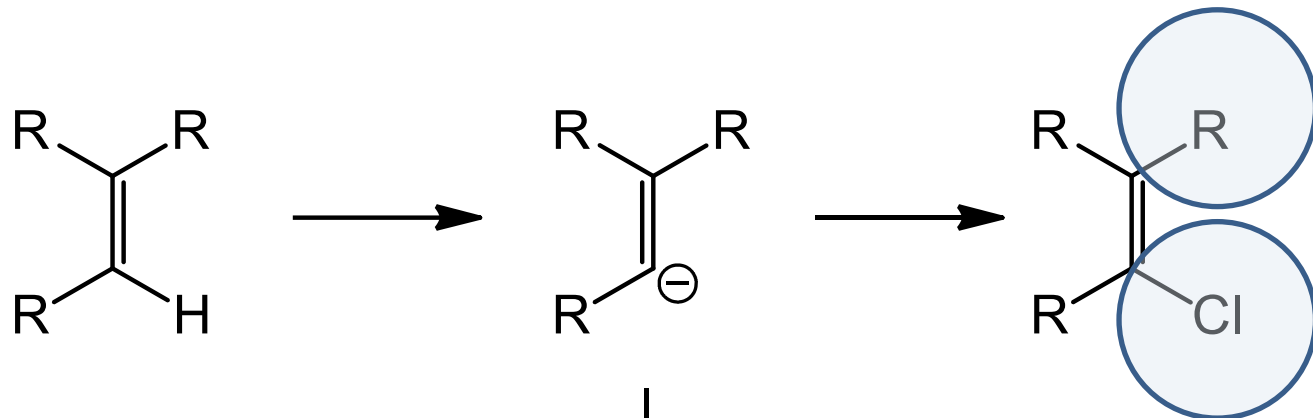
緑: K^+ が移動していく様子
赤: 酸素原子

酸素原子の位置は, K^+ がちょうどくっつくような距離に調整されている.

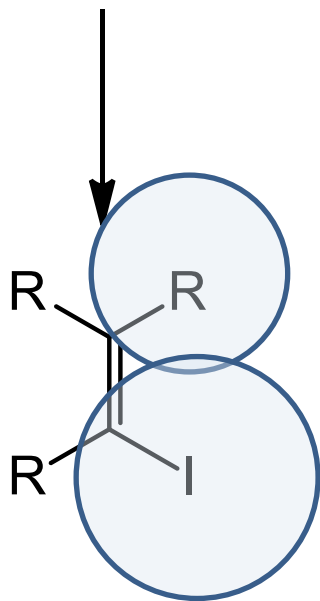
少し小さい Na^+ は酸素との距離が長く, 相互作用が弱く吸引力が働かない.
(水分子にくっついた方が安定)

少し大きな Rb は大きすぎて入れない.

例えば、原子を導入する際の反応性



立体障害小さい
→ 導入しやすい

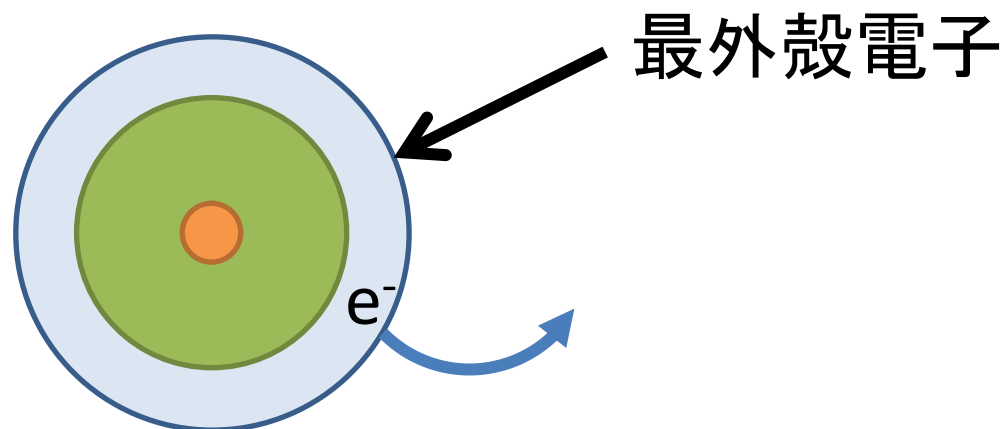


立体障害大きい
→ 反応やや行きにくい

イオン化エネルギー

イオン化エネルギー:

電子を原子から引きはがし, 正イオンにするのに
必要なエネルギー



一番エネルギーの高い電子を引きはがすエネルギー
→ 第一イオン化エネルギー(イオン化エネルギー)

二つ目の電子を引きはがすエネルギー
→ 第二イオン化エネルギー

(以下同様に第三, 第四.....と続く)

電子のエネルギーが高いほど，引きはがすのは簡単.

原子核-電子の2体系の主量子数 n の電子のエネルギー

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2n^2} = -1313 \times \frac{Z^2}{n^2} \quad [\text{kJ/mol}]$$

電子間の反発を遮蔽として導入すれば，多電子原子中の主量子数 n の電子のエネルギーは下式で近似できる.

$$E \approx -1313 \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \quad [\text{kJ/mol}]$$

イオン化エネルギーは，この電子を引きはがすのに必要なエネルギーだから，

- ・主量子数 n が大きい(周期表の下)ほど小さい
- ・有効核電荷 Z_{eff} が大きい(周期表の右)ほど大きい

細かい補足:

電子を引き剥がすエネルギー E が

$$E = E_0 \times (Z_{eff} / n)^2$$

と書けるというのは近似であり、あまり正確では無い。
アルカリ金属類(Li, Na, K, Rb, Cs)ではそこそこ合うが、
価電子の多い原子では誤差が大きくなる。

右に行くとイオン化エネルギーが減る部分がある

The image shows a periodic table with elements in purple boxes. Red arrows point from left to right across the second, third, fourth, and fifth periods, highlighting the transition from s-block to p-block elements. The elements shown are: H, He; Li, Be, B, C, N, O, F, Ne; Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar; K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr; Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe; Cs, Ba, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn; Fr, Ra, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Uun, Uuu, Uub, Uut, Uuq, Uup, Uuh, Uus, Uuo; La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No.

例1: 入る軌道が変わる場合 (Be→B, Zn→Gaなど)

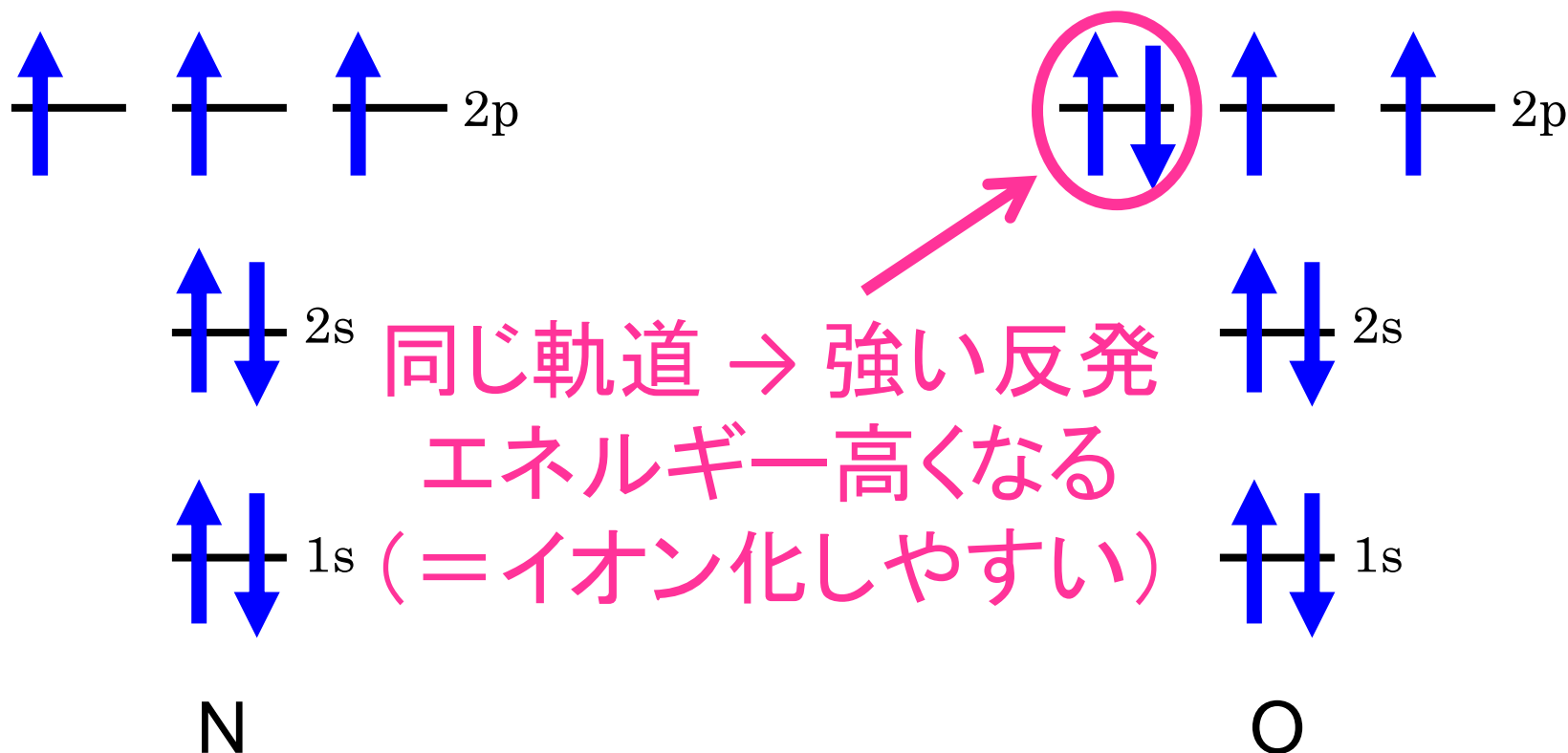
最高エネルギーの電子が, $2s \rightarrow 2p$, $4s/3d \rightarrow 4p$ 等へ

s軌道よりp軌道の方が少しエネルギーが高い

→ 軌道のエネルギーが上がるのでイオン化しやすく

右に行く時にイオン化エネルギーが減る例その2
N(1402 kJ/mol) → O(1314 kJ/mol)などの場合

→ 電子配置を考えれば理解可能



H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

周期表の右端から左端に移るときは、

- ・軌道の主量子数が増える
- ・有効核電荷が激減する

ためにイオン化エネルギーは非常に小さくなる。

イオン化エネルギーが小さい元素(周期表の左・下)の特徴

- ・反応性が高く, 中性原子は不安定
 - すぐ電子を放出してカチオンになるため
 - 例: 第1族原子や第2族元素など(水, 空気と反応)
- ・金属元素
 - 電子を束縛する力が弱いので, 電子がふらふらと自由に動くことが容易(=導電性が出やすい)
- ・結合を作ったとき, 少し正に帯電しやすい
 - 詳しくは次回

本日のポイント

原子とイオンの半径

右に行くと小さく → スレーターの規則で説明可

下に行くと大きい → 主量子数の増加

d・fブロックの後の原子は少し小さくなる

イオン化エネルギー

右に行くと大きく, 下に行くと小さい傾向

(理由は半径と同じ)

入る軌道が変わるときなどにも変動