

基礎無機化学 第6回 電子配置と周期表

本日のポイント

周期表の同じ族は、最外殻電子の配置が一緒
化学的によく似た性質

ただし下の方が最外殻の主量子数が大きい
ので、半径が大きい&電子を放出しやすい。

典型元素

縦で性質が似ているが、横ではかなり変わる

遷移元素(d, fブロック元素):

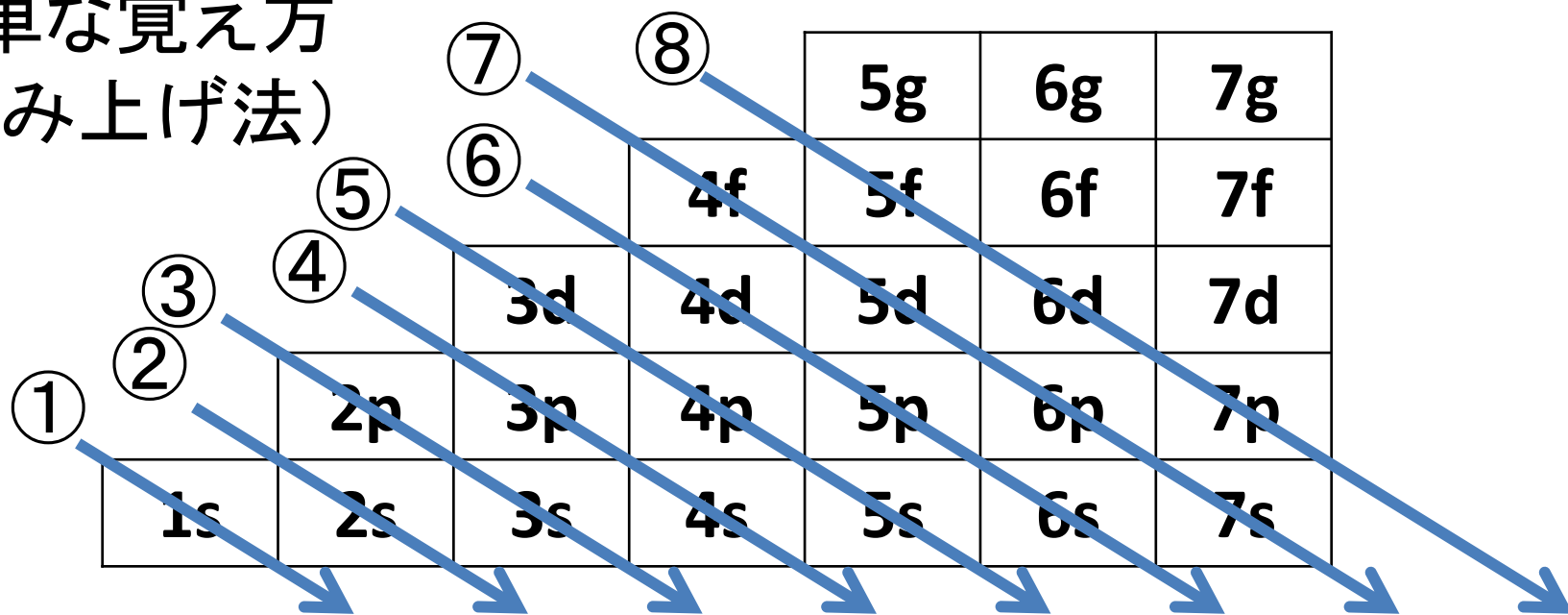
内殻のdやf軌道に電子が詰まっていく
最外殻が同じなので、比較的似た性質
磁性を示すものが多い

電子の配置

電子はエネルギーの低い軌道から詰まっていく。
各軌道に電子は2つずつ(↑スピンと↓スピン)。

軌道のエネルギーの順序は？

簡単な覚え方
(積み上げ法)



1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s.....
(ただし, 4s-3d, 5s-4d, 6s-4f-5d, 5f-6dの差は小さい)

周期表

この規則に従い，周期表の元素に電子を割り当てる

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1	H	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$ $\rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow$ $5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \dots$ </div>														He																
2	Li															Be	B	C	N	O	F	Ne										
3	Na															Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	K															Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb															Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs															Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr															Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La:ランタノイド

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

この規則に従い，周期表の元素に電子を割り当てる

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1s ¹																	1s ²
2	2s ¹	2s ²											2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²
3	3s ¹	3s ²											3s ²	3s ²	3s ²	3s ²	3s ²	3s ²
4	4s ¹	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ¹	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²
5	5s ¹	5s ²	5s ²	5s ²	5s ¹	5s ¹	5s ¹	5s ¹	5s ¹	5s ⁰	5s ¹	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²
6	6s ¹	6s ²	La*	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ¹	6s ¹	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²
7	7s ¹	7s ²	Ac*	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ¹	7s ²	7s ²	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d
 → 4p → 5s → 4d → 5p → 6s → 4f →
 5d → 6p → 7s → 5f → 6d.....

La:ランタノイド

4f ⁰	4f ¹	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴
5d ¹	5d ¹						5d ¹							5d ¹

Ac:アクチノイド

5f ⁰	5f ⁰	5f ²	5f ³	5f ⁴			5f ⁷							5f ¹⁴
6d ¹	6d ²	6d ¹	6d ¹	6d ¹	5f ⁶	5f ⁷	6d ¹	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴	6d ¹

sブロック元素：最外殻がs軌道

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1s ¹																		1s ²
2	2s ¹	2s ²												B	C	N	O	F	Ne
3	3s ¹	3s ²												Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	4s ¹	4s ²	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	5s ¹	5s ²	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	6s ¹	6s ²	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	7s ¹	7s ²	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	

La:ランタノイド

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

pブロック元素: 最外殻がs+p (p軌道に電子が詰まっていく)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²
													2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶
3	Na	Mg											3s ²	3s ²	3s ²	3s ²	3s ²	3s ²
													3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²
													4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²
													5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²
													6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶
7	Fr	Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La:ランタノイド

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

典型元素：縦方向（同族）で最外殻の電子配置がそっくり

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1	1s ¹																	1s ²	
2	2s ¹	2s ²																	2s ² 2p ¹ 2p ² 2p ³ 2p ⁴ 2p ⁵ 2p ⁶
3	3s ¹	3s ²																	3s ² 3p ¹ 3p ² 3p ³ 3p ⁴ 3p ⁵ 3p ⁶
4	4s ¹	4s ²	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn							4s ² 4p ¹ 4p ² 4p ³ 4p ⁴ 4p ⁵ 4p ⁶
5	5s ¹	5s ²	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd							5s ² 5p ¹ 5p ² 5p ³ 5p ⁴ 5p ⁵ 5p ⁶
6	6s ¹	6s ²	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							6s ² 6p ¹ 6p ² 6p ³ 6p ⁴ 6p ⁵ 6p ⁶
7	7s ¹	7s ²	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	

主量子数以外は同じ
→ 性質が縦で似てくる
（「周期」の原因）

La:ランタノイド

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

※2005年のIUPACの勧告では、名称に大きな変化が

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

 「主族元素」(水素含まず)

 「遷移元素」

La:ランタノイド

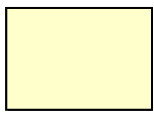
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

※2005年のIUPACの勧告では、名称に大きな変化が

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og



「典型元素」(水素・貴ガス・
第3周期以降を含まず)

La:ランタノイド

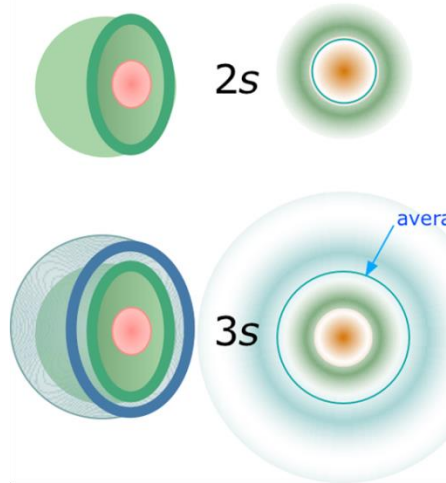
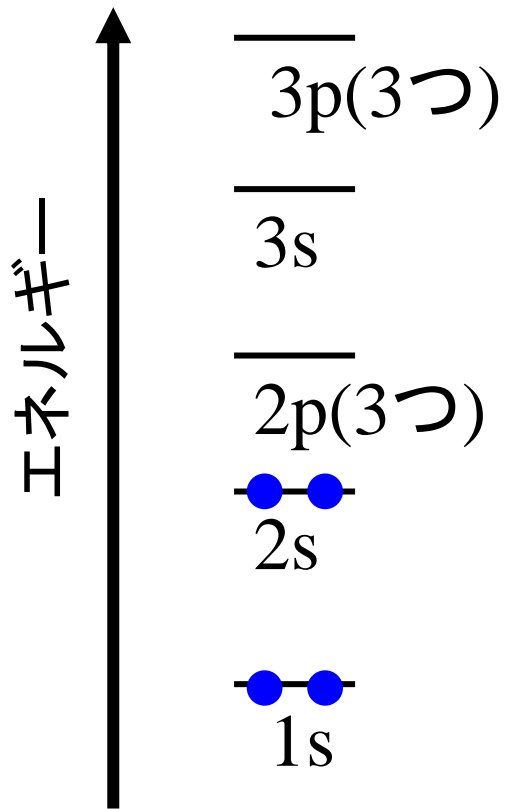
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

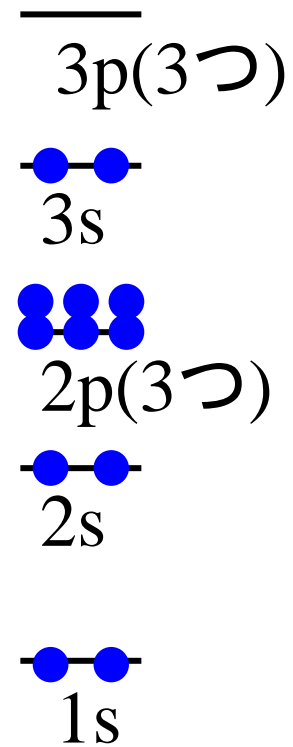
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

この辺りの名称は近年いろいろと改定があった関係で、人によって定義が違ったり、同じ本の中でも一部混乱が見られる場合がある。

そのため、ある呼び名が指す範囲には注意が必要。

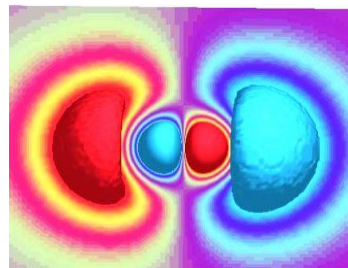
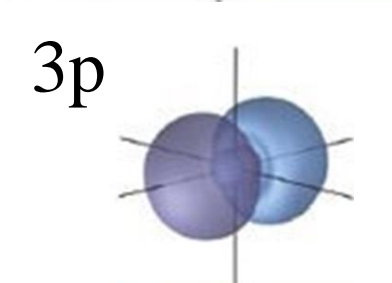
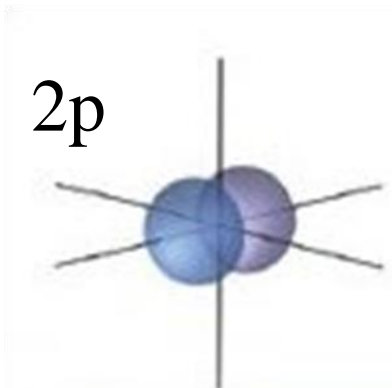
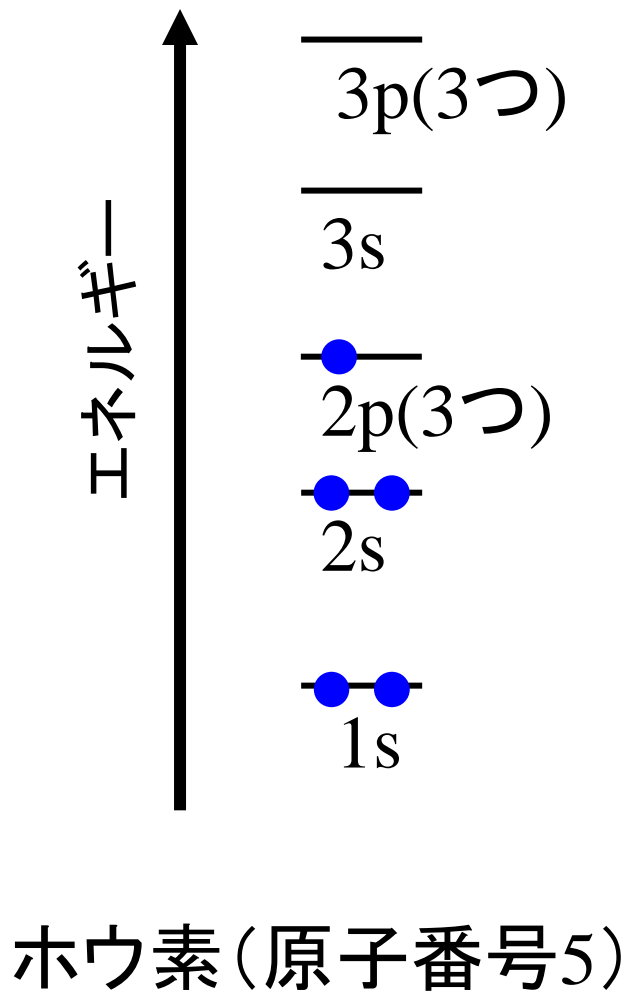


遠くから見ると
そっくり

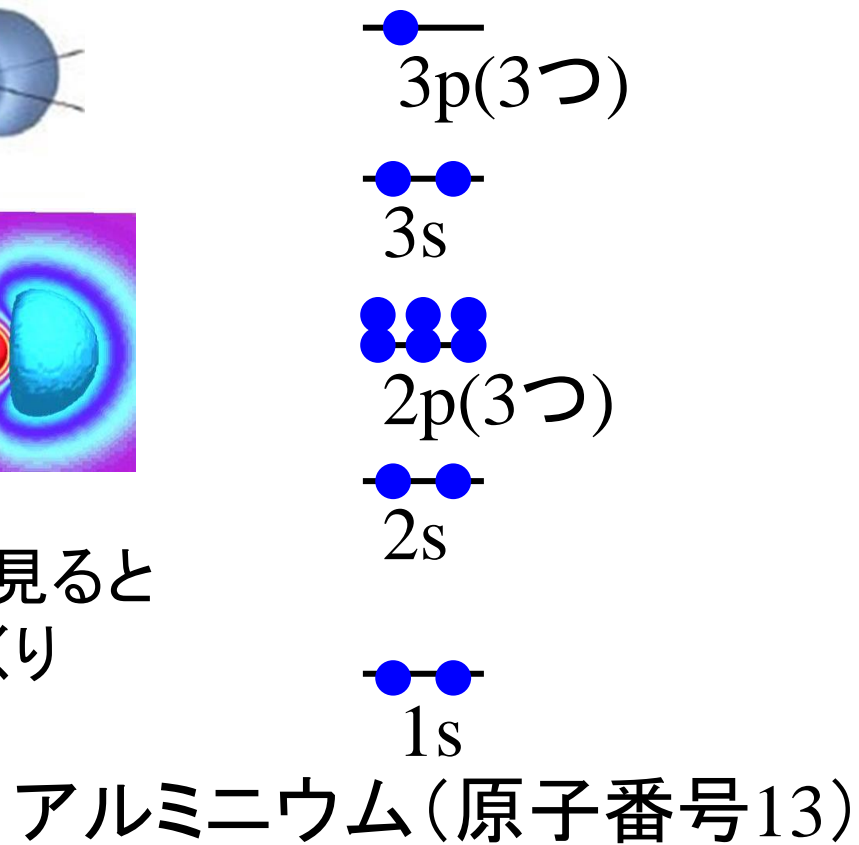


マグネシウム(原子番号12)

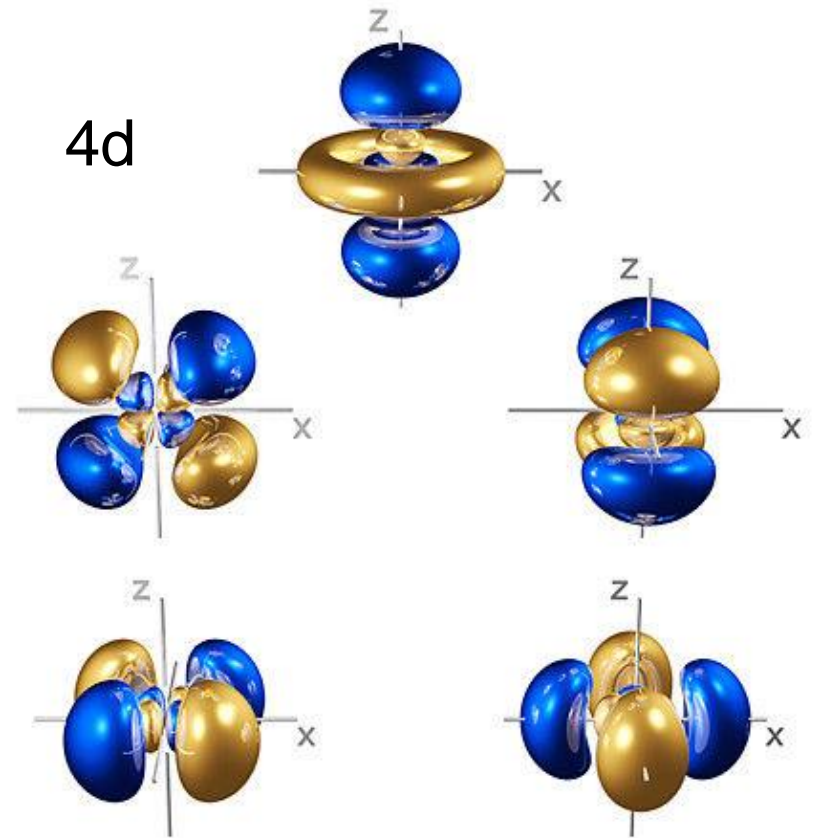
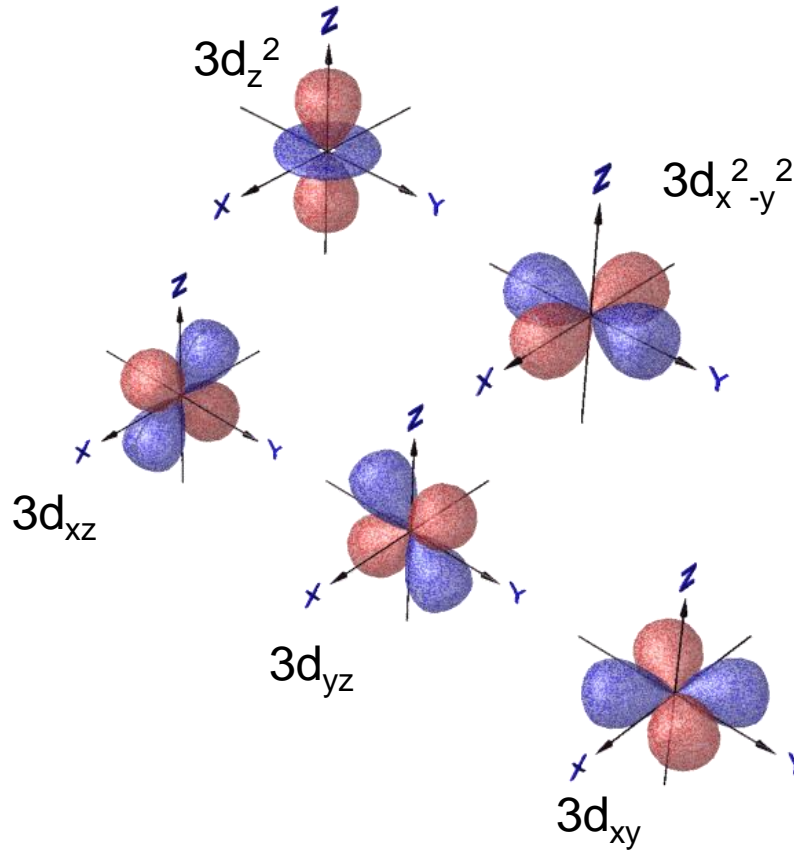
ベリリウム(原子番号4)



遠くから見ると
そっくり



典型元素では関係無いが，d軌道も同じように似た形状



SCIENCEPHOTOLIBRARY

(3d) http://faculty.concordia.ca/bird/c241/notes_ch2-cwp.html
(4d) <http://www.sciencephoto.com/media/2190/enlarge>

最外殻(一番外側で, 他の原子との相互作用に関わる)の電子配置が変化していくs, pブロック元素

→ 典型元素 と呼ばれる

最外殻の電子数が変わるので, 原子番号が1つ増えると化学的性質が大きく変化する.

一方, 周期を縦にずれても最外殻の軌道が似ているので

- ・結合を何本作れるか
- ・どんな角度で結合を作りやすいか
- ・電子を出しやすいか, 奪いやすいか

などの化学的性質が縦方向でそこそこ似てくる.

ただし、下の元素ほど最外殻の主量子数が増えるので

- 電子が遠くなり、半径が少し増える
- 電子のエネルギーが高くなり、正イオンになりやすい
(電子を放出しやすい)

と言った違いが出てくる。

dブロック元素: 「内殻」のd軌道に電子が詰まっていく

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1	H																He
2	Li	Be															
3	Na	Mg															
4	K	Ca	4s ² 3d ¹	4s ² 3d ²	4s ² 3d ³	4s ¹ 3d ⁵	4s ² 3d ⁵	4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁷	4s ² 3d ⁸	4s ² 3d ⁹	4s ² 3d ¹⁰					
5	Rb	Sr	5s ² 4d ¹	5s ² 4d ²	5s ¹ 4d ⁴	5s ¹ 4d ⁵	5s ¹ 4d ⁶	5s ¹ 4d ⁷	5s ¹ 4d ⁸	5s ⁰ 4d ¹⁰	5s ¹ 4d ¹⁰	5s ² 4d ¹⁰					
6	Cs	Ba	La*	6s ² 5d ²	6s ² 5d ³	6s ² 5d ⁴	6s ² 5d ⁵	6s ² 5d ⁶	6s ² 5d ⁷	6s ¹ 5d ⁹	6s ¹ 5d ¹⁰	6s ² 5d ¹⁰					
7	Fr	Ra	Ac*	7s ² 6d ²	7s ² 6d ³	7s ² 6d ⁴	7s ² 6d ⁵	7s ² 6d ⁶	7s ² 6d ⁷	7s ¹ 6d ⁹	7s ² 6d ⁹	7s ² 6d ¹⁰					

最外殻はあまり変化無し
→ 化学的性質が似てくる

La:ランタノイド

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

最外殻の電子配置がほぼ変わらないd, fブロック元素

→ 遷移元素 と呼ばれる

最外殻の電子数がほぼ変わらないので、原子番号が変化しても化学的性質がよく似ている。

特にfブロック元素のランタノイドの元素同士、アクチノイドの元素同士は非常に似通った性質を示す。

例えばランタノイドは元素の性質が非常によく似ているので、セラミック中のあるランタノイドを違うランタノイドで置き換えた化合物の作成が容易（物性の微調整が可能）。

化学的性質がそっくりなため、鉱物中にはランタノイド15種が混ざって存在している（15人兄弟）。

以下, ちょっと細かい話
(ついていけない人は聞き流してOK)

この変な詰まり方の原因は、複数の軌道がほぼ同じエネルギーである事から生じる。

エネルギーの近い軌道の組

4s-3d, 5s-4d, 6s-5d, 7s-6d, 4f-5d, 5f-6d

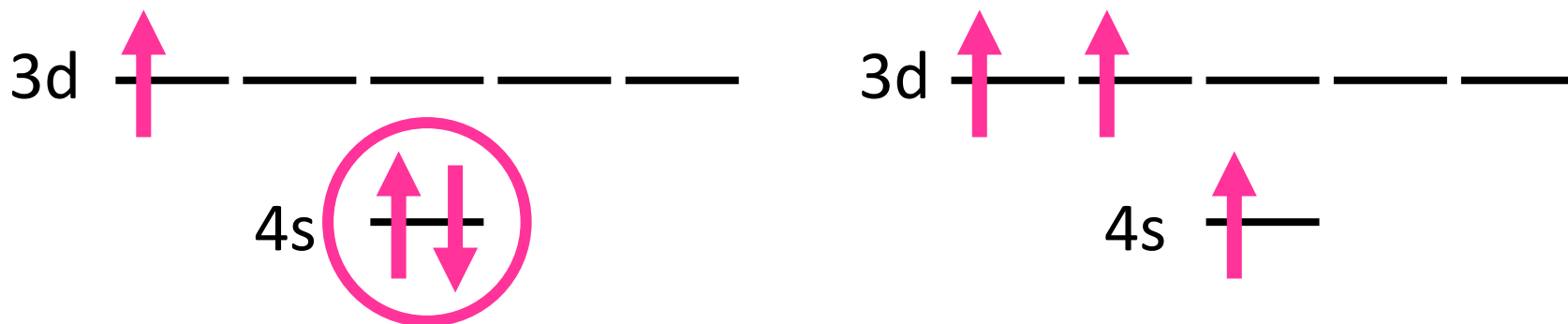
これらの間では、どちらかのエネルギーをちょっと上げたり下げたりする相互作用が加わっただけで順序が入れ替わってしまう(=どちらに電子が入りやすいかが変わる)。

以下しばらくは細かい話。

ついてこられない人は聞き流してよい。

例えばこんな効果が効く

1. 同じ軌道に電子が2つ入ったときの反発

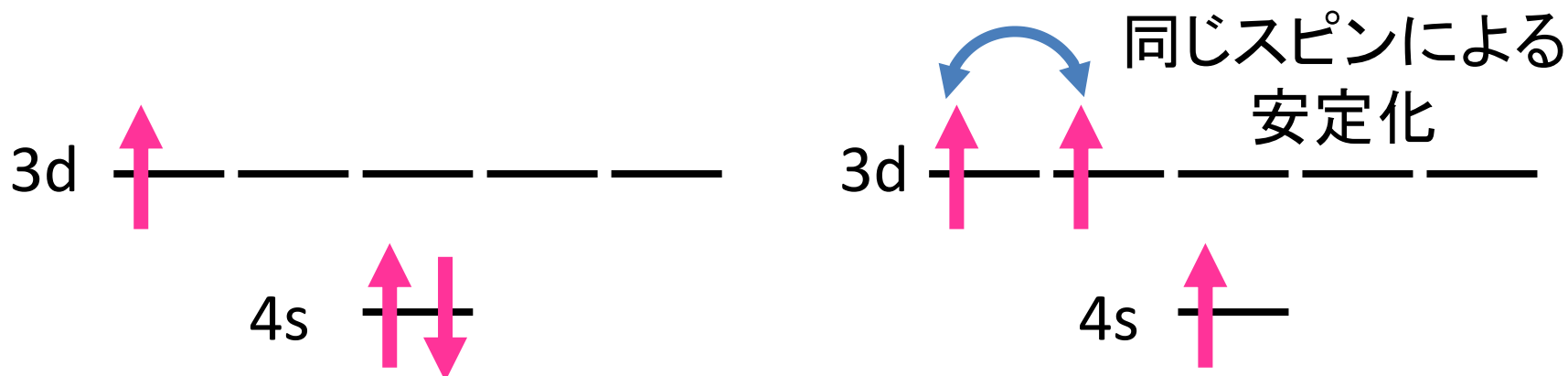
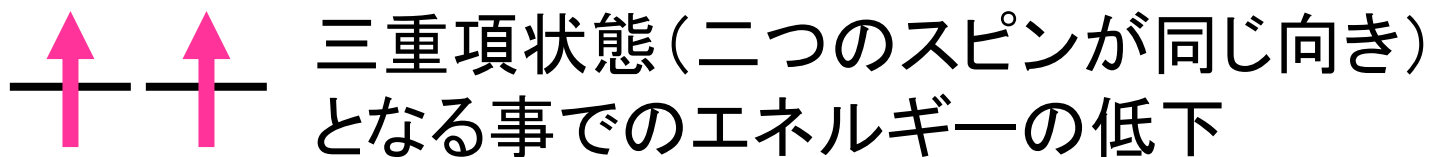


同じ軌道に電子2つ
→ 反発が強い

元々エネルギーの低かった4s軌道から
エネルギーの高い3d軌道に電子を上げようとする効果

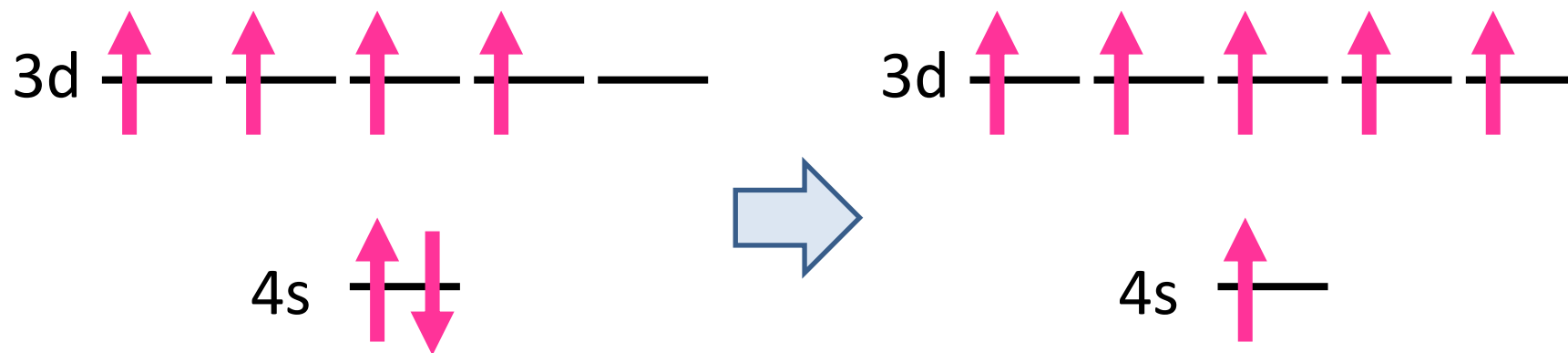
2. フントの規則による安定化

量子論的な効果: 電子が複数存在するとき、スピンの同じ方向を向いているとエネルギーが下がる.



※「フントの規則」の起源は非常に面倒な議論になるので省略. 例えば以下を参照のこと.
佐甲徳栄『ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源』日本物理学会誌, 68(6), 358 (2013).

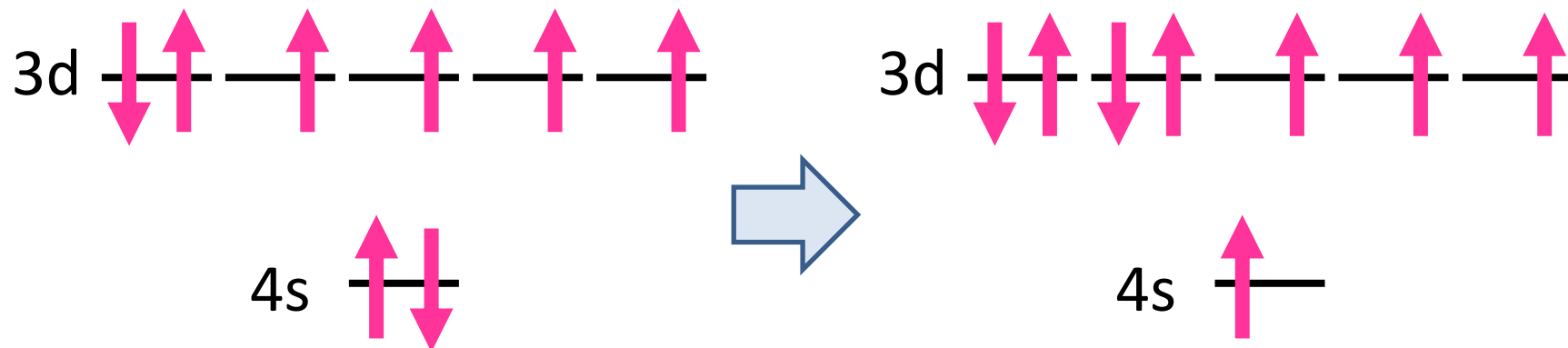
この効果は特に、ペアになっていないd電子の数が多いとき
(特に d^4 や d^9 の場合)に顕著に働く。



このため、 $(3d)^4(4s)^2$ や $(3d)^9(4s)^2$ になるよりは、
 $(3d)^5(4s)^1$ や $(3d)^{10}(4s)^1$ になりやすい。

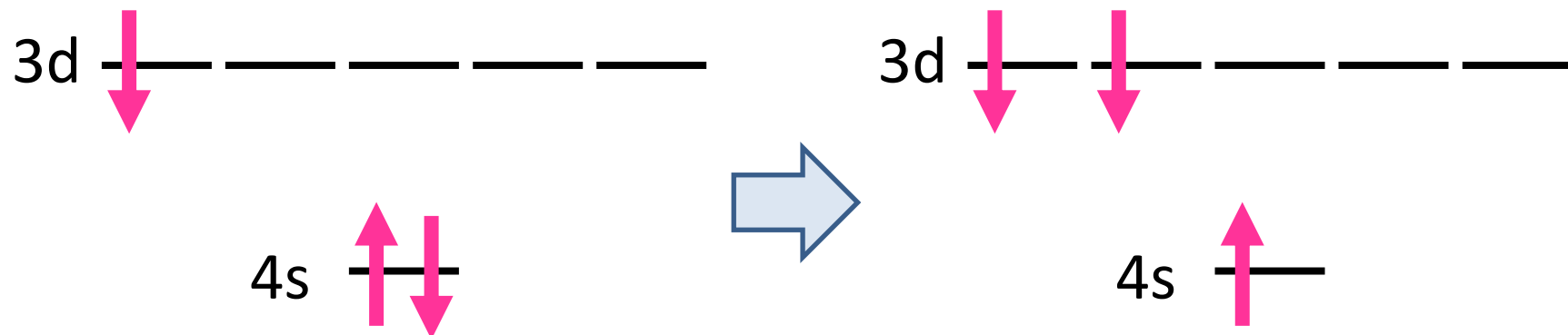
この効果も、s軌道の電子をd軌道に上げようと働く

なお、d電子が6個以上の時は、↑の5個を除けば同じ



↑同士の数は変わらない

↓同士の数の変化は、 d^1 の時と同じ



3. 遮蔽による効果

4s軌道は3d軌道よりエネルギーが低いが、
主量子数が大きいため位置は外側となる。

このため、3d軌道に電子が1つ詰まると、

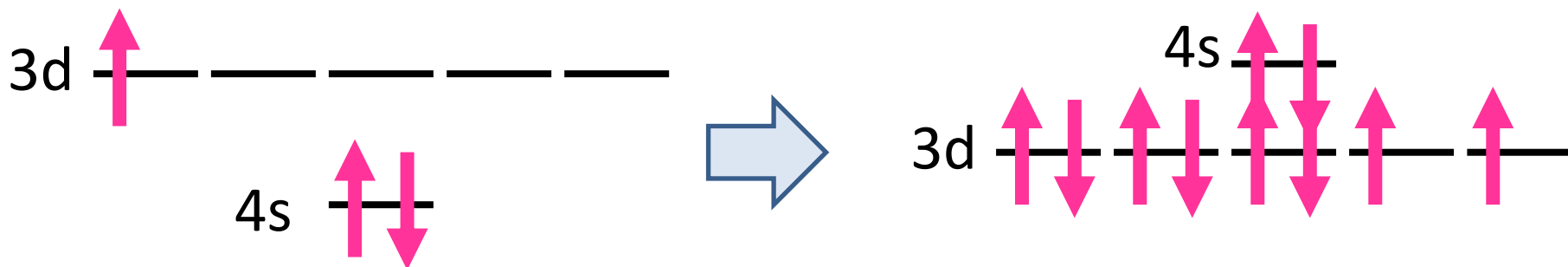
3d軌道の電子に対する遮蔽は、0.35増える。
(同じ主量子数の電子に対する遮蔽は0.35)

4s軌道の電子に対する遮蔽は、0.85増える。
(1つ下の主量子数の電子による遮蔽は0.85)

となる(スレーターの規則による概算)。

つまり、3d軌道に電子が詰まれば詰まるほど、4s軌道の方が多くの遮蔽を受けエネルギーが下がりにくくなってくる(= 相対的に3d軌道のエネルギーが下がる)。

つまりこんな感じになってくる.



このため、d軌道にたくさんの電子が入る周期表の右側では、s軌道とd軌道のエネルギーが接近し、電子の入る順序が入れ替わりやすくなる.

1. 同じ軌道に電子が2つ入ったときの反発
2. 電子交換による安定化 (特に d^5 や d^{10} にはなりやすい)
3. 遮蔽による効果 (右の方ほど d に入りやすい)

$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^1$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^1$	$4s^2$
$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^{10}$	$3d^{10}$
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	

$5s^2$	$5s^2$	$5s^1$	$5s^1$	$5s^1$	$5s^1$	$5s^1$	$5s^0$	$5s^1$	$5s^2$
$4d^1$	$4d^2$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^{10}$	$4d^{10}$	$4d^{10}$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd

$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^1$	$6s^1$	$6s^2$
$5d^2$	$5d^3$	$5d^4$	$5d^5$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^7$	$5d^9$	$5d^{10}$	$5d^{10}$
La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

同じような順序の混乱は, fブロック元素でも起こる

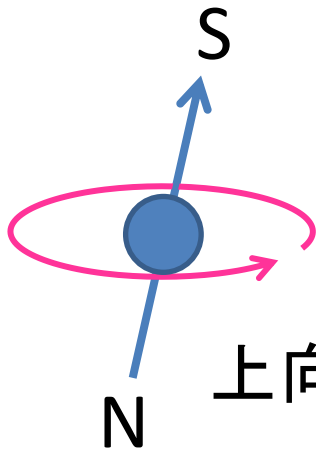
	$4f^0$	$4f^1$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}$
	$5d^1$	$5d^1$						$5d^1$							$5d^1$
La:ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac:アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	$5f^0$	$5f^0$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$			$5f^7$							$5f^{14}$
	$6d^1$	$6d^2$	$6d^1$	$6d^1$	$6d^1$	$5f^6$	$5f^7$	$6d^1$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$6d^1$

4fより5d(そして5fより6d)の方がエネルギーが高いが、先に5d(6d)に入ったりする。

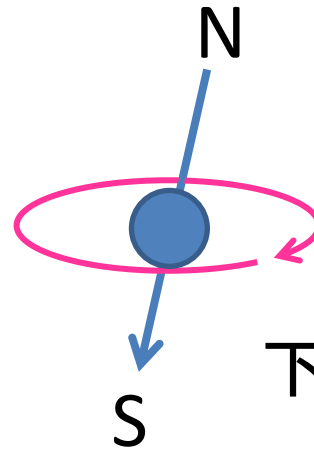
細かい話はここまで

遷移元素(d, fブロック元素)の大きな特徴:磁性

電子は「スピン」を持ち小さな磁石として働く。



上向きスピンの
電子



下向きスピンの
電子

一つの軌道に電子が2つ(↑と↓のペア)入ったり,
結合を作る(この時も1つの軌道に2つ電子が入る)と,
(普通は)この「磁石」は打ち消し合う。

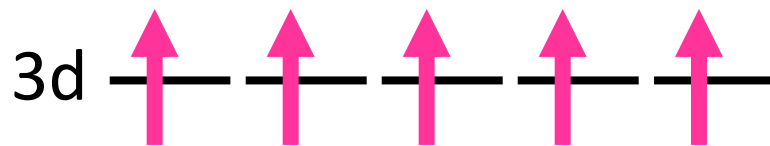
ところが遷移元素の場合

1. 軌道が多数同じエネルギーに存在
(d軌道で5つ, f軌道なら7つ)

→ 電子がペアになっていないことが多い

2. d軌道やf軌道は内殻の軌道

→ 電子が結合に参加せず, ここでもペアにならない



この生き残った「スピン」が, 磁石として働く

本日のポイント

周期表の同じ族は，最外殻電子の配置が一緒

化学的によく似た性質

ただし下の方が最外殻の主量子数が大きい
ので，半径が大きい&電子を放出しやすい。

典型元素

縦で性質が似ているが，横ではかなり変わる

遷移元素(d, fブロック元素):

内殻のdやf軌道に電子が詰まっていく

最外殻が同じなので，比較的似た性質

磁性を示すものが多い