

無機化学2 第2回

多電子原子の電子配置と周期律

本日のポイント

電子は1つの軌道に2つまで(スピンは逆向き)

水素以外の原子 → 電子同士の反発

原子核からの引力 - 他の電子による反発

→ 核の電荷が減った, として近似(「遮蔽」)

遮蔽効果は方位量子数により効き方が違う

同じ主量子数なら

- s軌道が一番低エネルギー(遮蔽効きにくい)
- 続いてp, d, fと次第にエネルギーが高くなる

周期律: 周期表の縦は電子配置がそっくり

- 典型元素は縦で似ている. 横は違ってくる.

多電子原子の場合の電子配置

電子の数が2つ以上の場合：

シュレディンガー方程式は厳密には解けない。

→ 解を求めるために、何らかの近似が必要

非常に単純で、そこそこうまく行く近似

- ・多電子原子でも、軌道は水素原子に似てるだろう
- ・電子同士の反発は、平均すれば原子核からの引力を弱めるように働くだらう

水素原子に似た軌道だからと言って、多数の電子をエネルギーの一番低い1s軌道に詰め込む事は、量子論的に許されない。

電子の配置は、以下の2点を考慮する必要がある。

1. 電子はスピンという特性を持つ
2. 異なる電子が完全に同じ状態にはなれない

1. 電子は、「スピン」という特性を持つ.

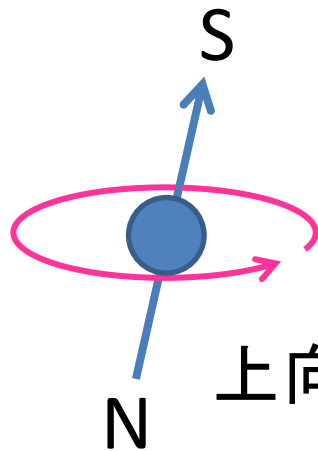
自転に例えられることもある.

(ただし厳密には違う. 量子論的な特性)

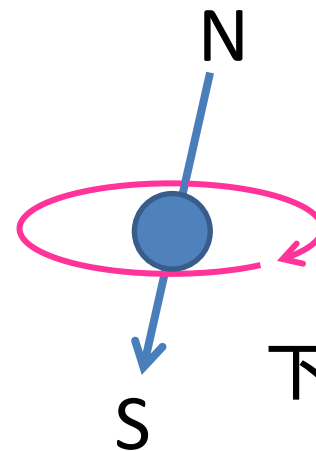
角運動量と磁気モーメントを持つ.

(不正確な比喩で, 自転した棒磁石と言える)

上向き, または下向きという, 2つの値をとれる



上向きスピンの
電子



下向きスピンの
電子

2. 異なる電子が同じ状態をとってはいけない.

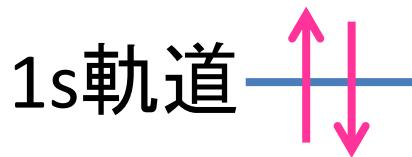
軌道が違えば違う状態

スピンの違えば違う状態

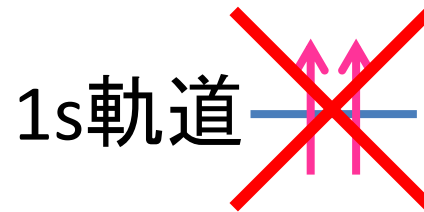
∴1つの軌道には逆スピンの2電子まで入れる



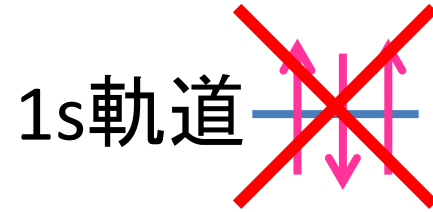
OK
(水素原子)



OK
(He原子)



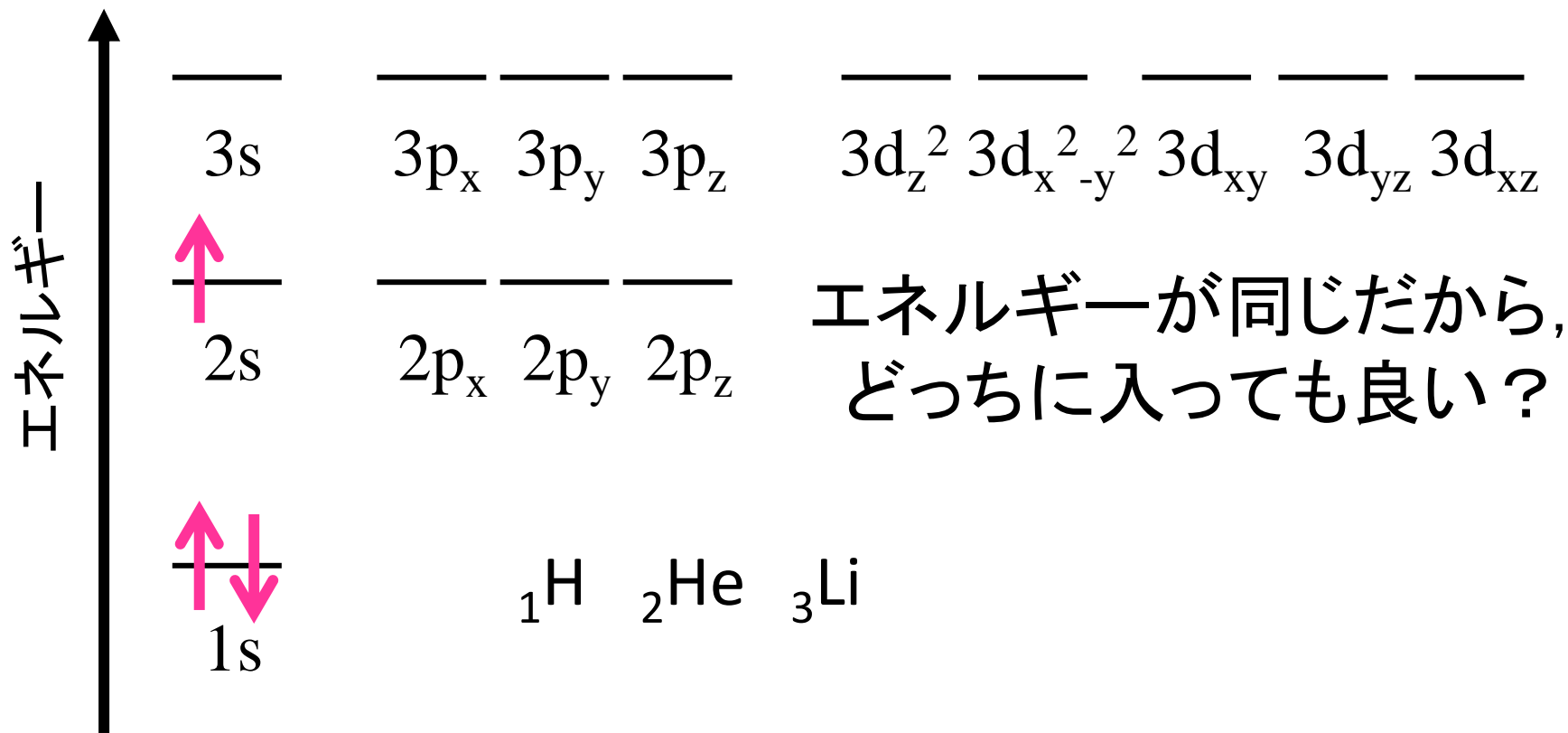
NG



NG

※1つの軌道には
・逆向きスピンの
・2電子まで

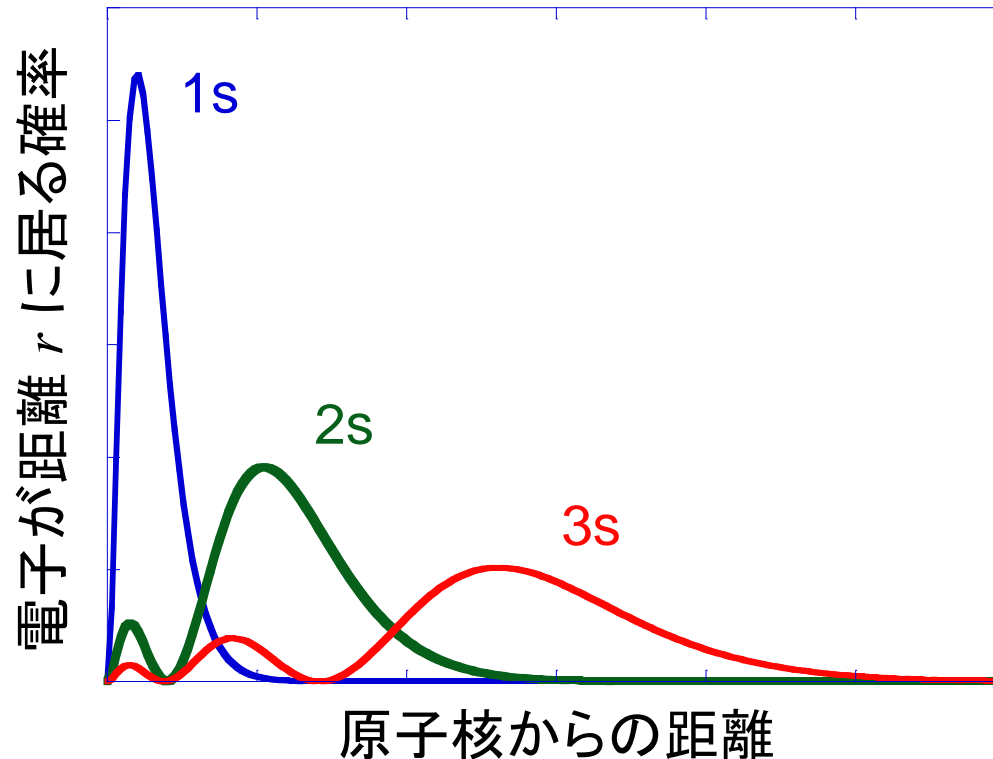
あとは、エネルギーの低い順に
電子をつめていけば良いのか？



実はここで、電子の反発を考慮する必要がある。

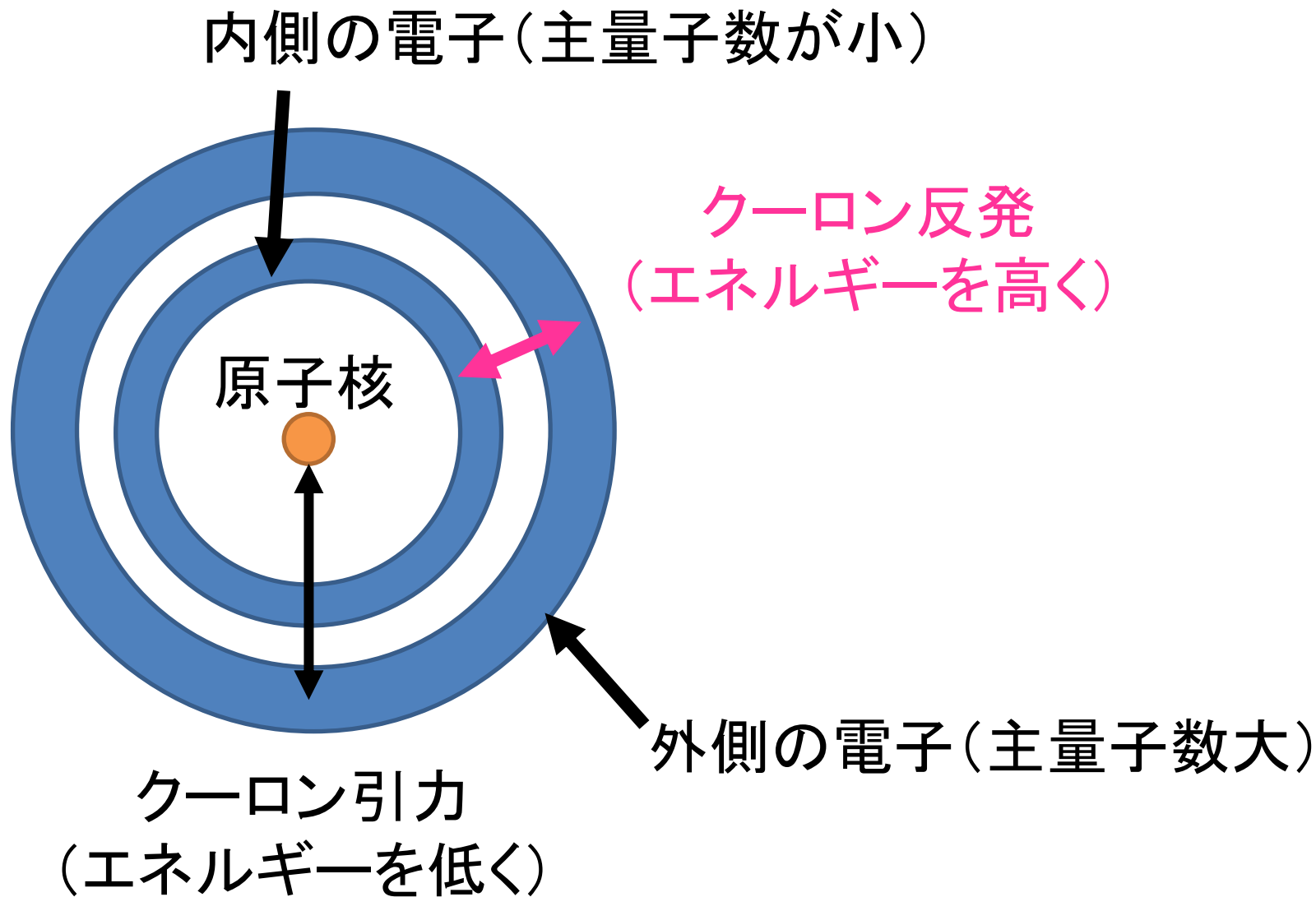
電子間の反発の効果 \div 見た目の核電荷の減少

前回の復習: 主量子数が増えると, 軌道は外側に.



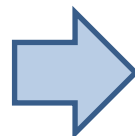
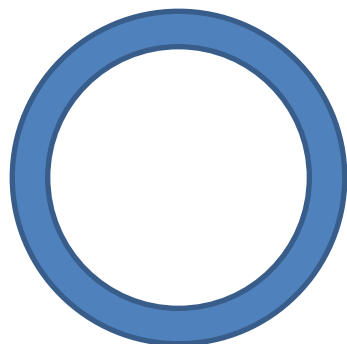
外側に居る電子は, 原子核からの引力に加え,
内側の電子からの反発力も受ける.

模式的に描いてしまうと、こういうことになる。



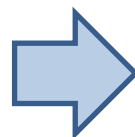
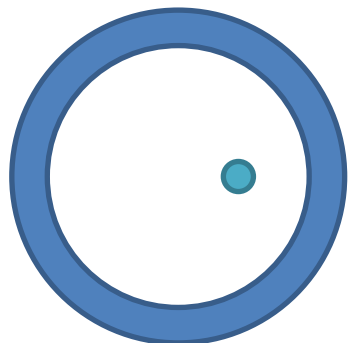
球殻状の電荷によるクーロン力は以下の特徴を持つ

球殻の外から見ると.....



球殻の電荷が中心に
集まった場合と厳密に一致.

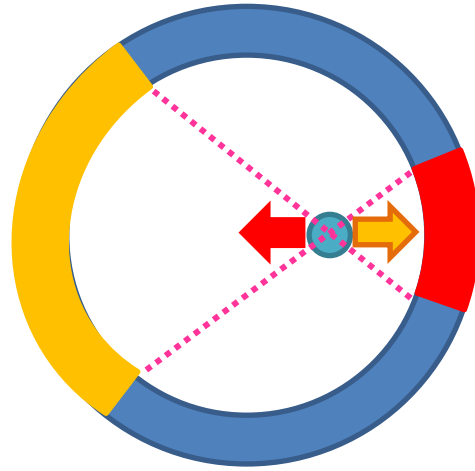
球殻の中から見ると.....



球殻の中に居る電荷は
力を受けない

おまけ:なぜ外側の球殻からは力を受けないのか？

ちゃんと示すには積分で受ける力を計算すれば良い.
ざっくりラフに説明すると.....

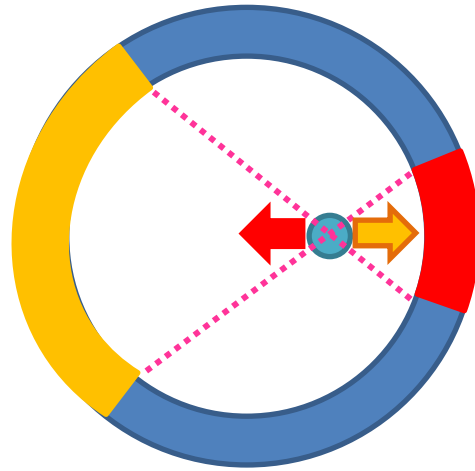


球殻内の電子(内側の点. 負電荷)は, 球殻の赤の領域(こちらにも電子なので負電荷)から左向きの反発を受ける.
一方, 球殻のオレンジの領域からは, 右向きの反発を受ける.

おまけ:なぜ外側の球殻からは力を受けないのか？

赤は近い(=反発強)が面積は小(=反発弱).

オレンジは遠い(=反発弱)が面積は大(=反発強).

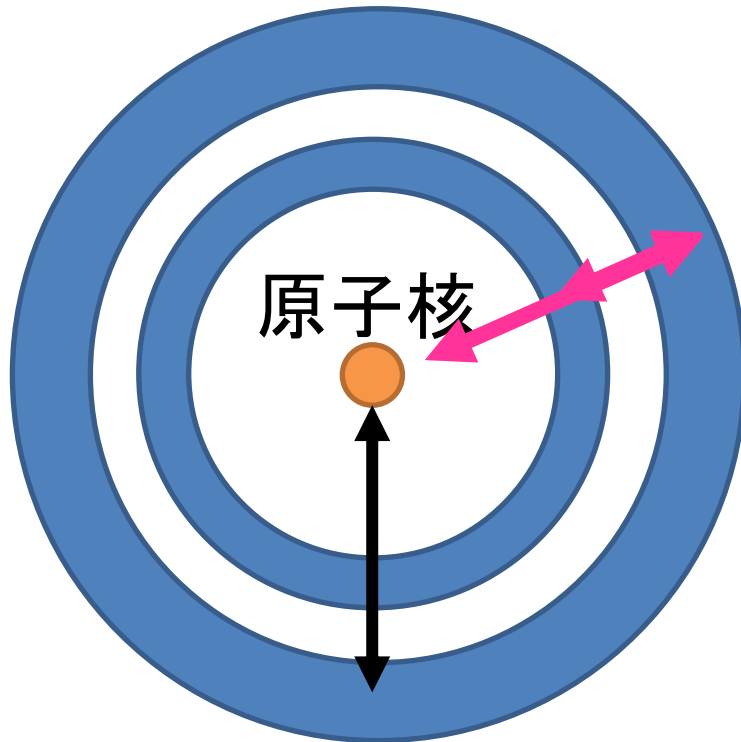


この結果, 赤い領域から受ける左向きの反発と, オレンジの領域から受ける右向きの反発がちょうど等しくなる.

つまり二つの反発は互いを打ち消すことになるので, 内部の電子は球殻から力を受けないことになる.

おまけの話はここまで.

近似として、全ての軌道は球形、として考えよう(不正確)



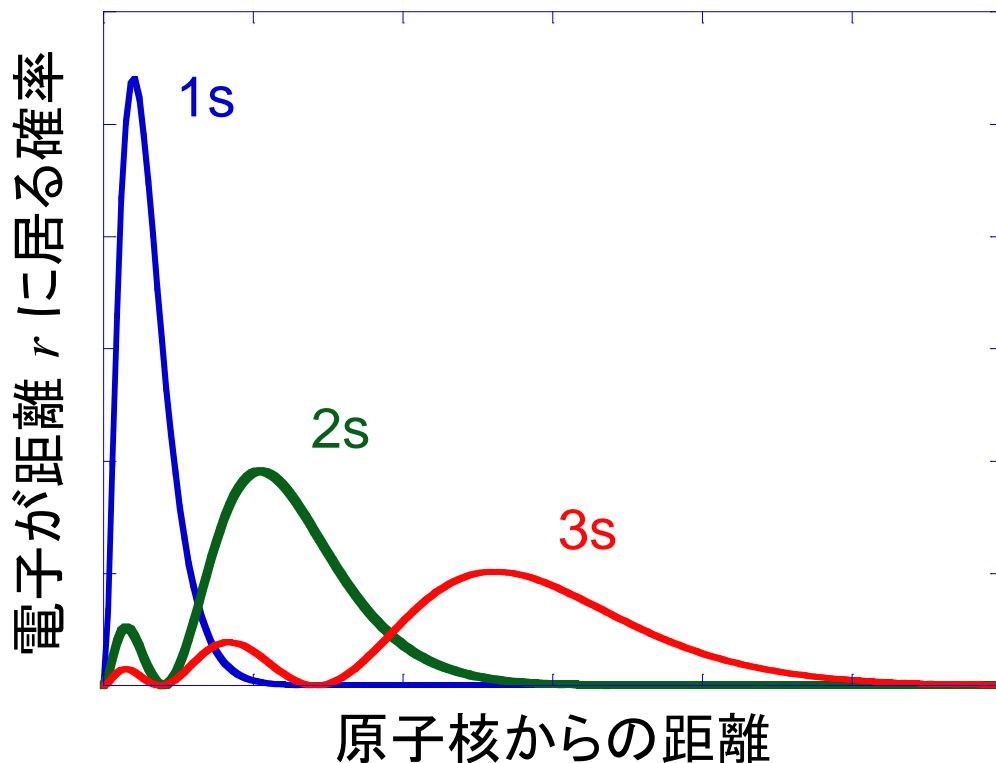
クーロン反発
(エネルギーを高く)

クーロン引力
(エネルギーを低く)

「遮蔽効果」

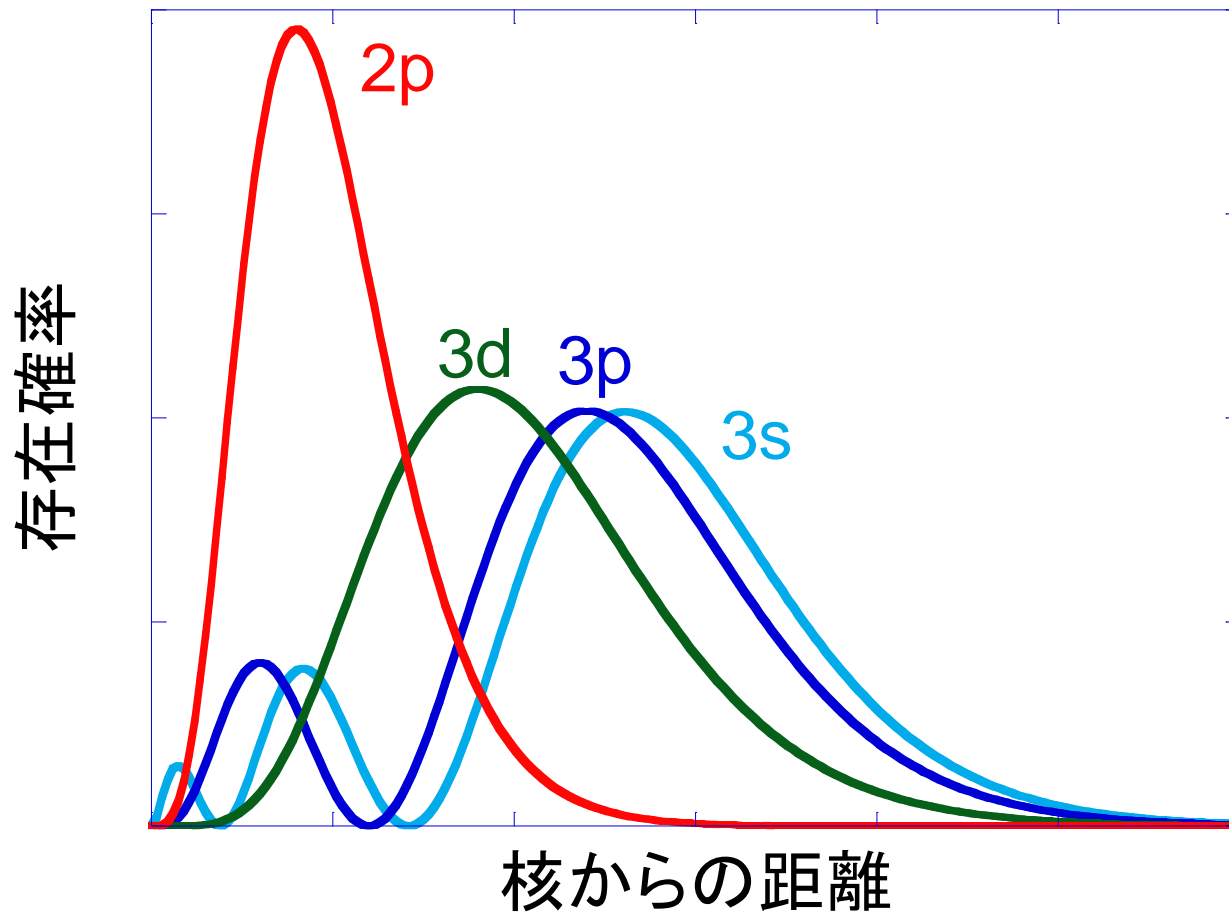
外側の電子から見た中心電荷
= 核の本当の電荷
- 内側の電子の電荷
(もっと外側の電子は無関係)

では、内側の電子によって、
核の電荷はどの程度遮蔽されるのか？



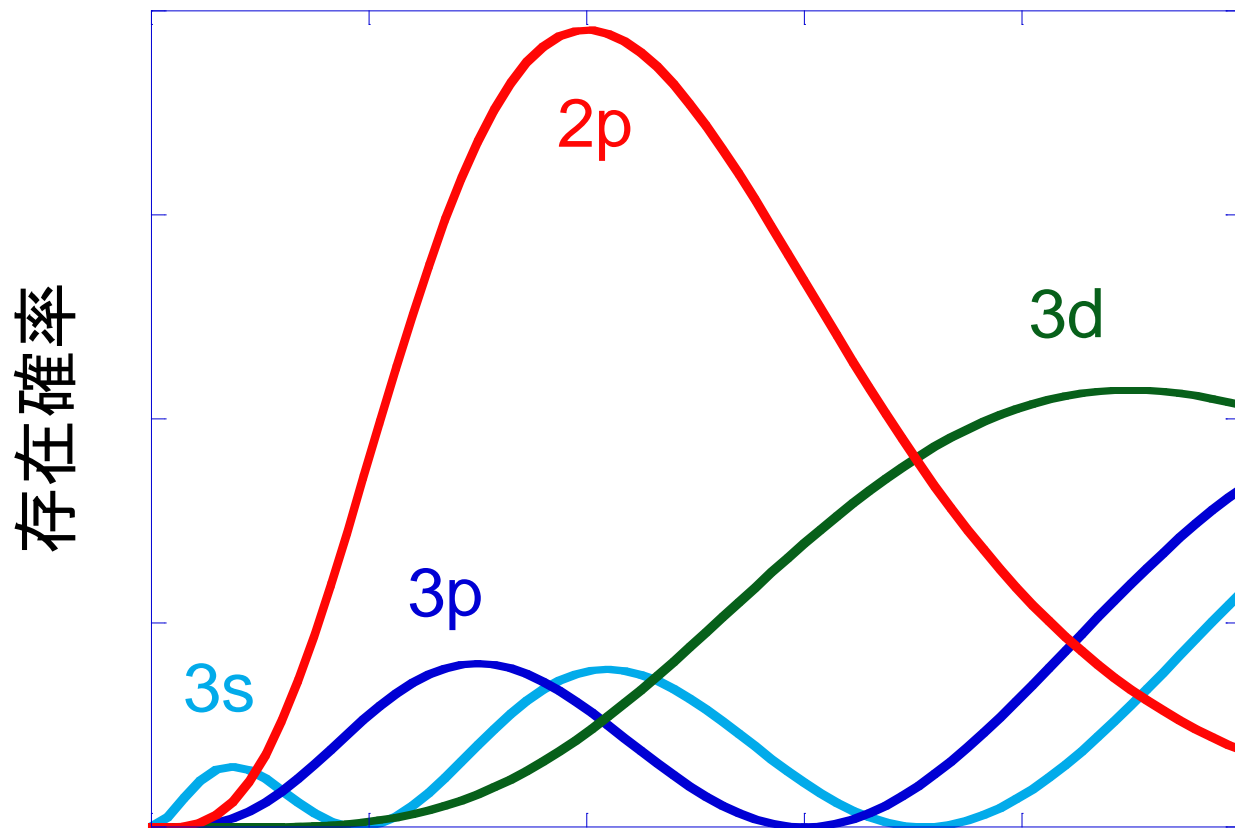
自分より主量子数が小さいほど内側 = 遮蔽効果が高い

方位量子数による差



3s, 3p, 3d軌道の大部分は2p軌道の外に存在
→ 2p軌道による遮蔽を受ける

方位量子数による差

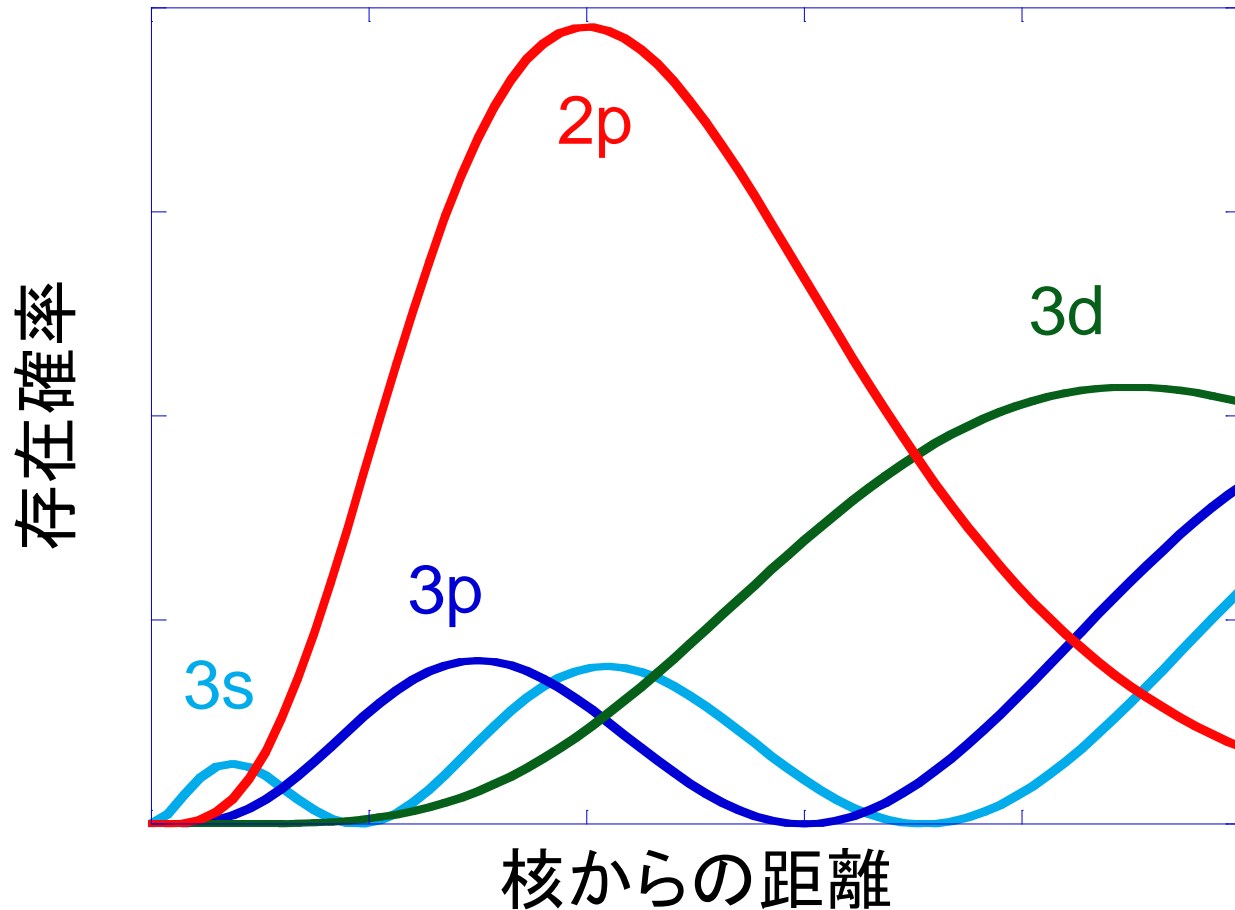


核からの距離

3p軌道の電子: 2p軌道の内寄りにも分布

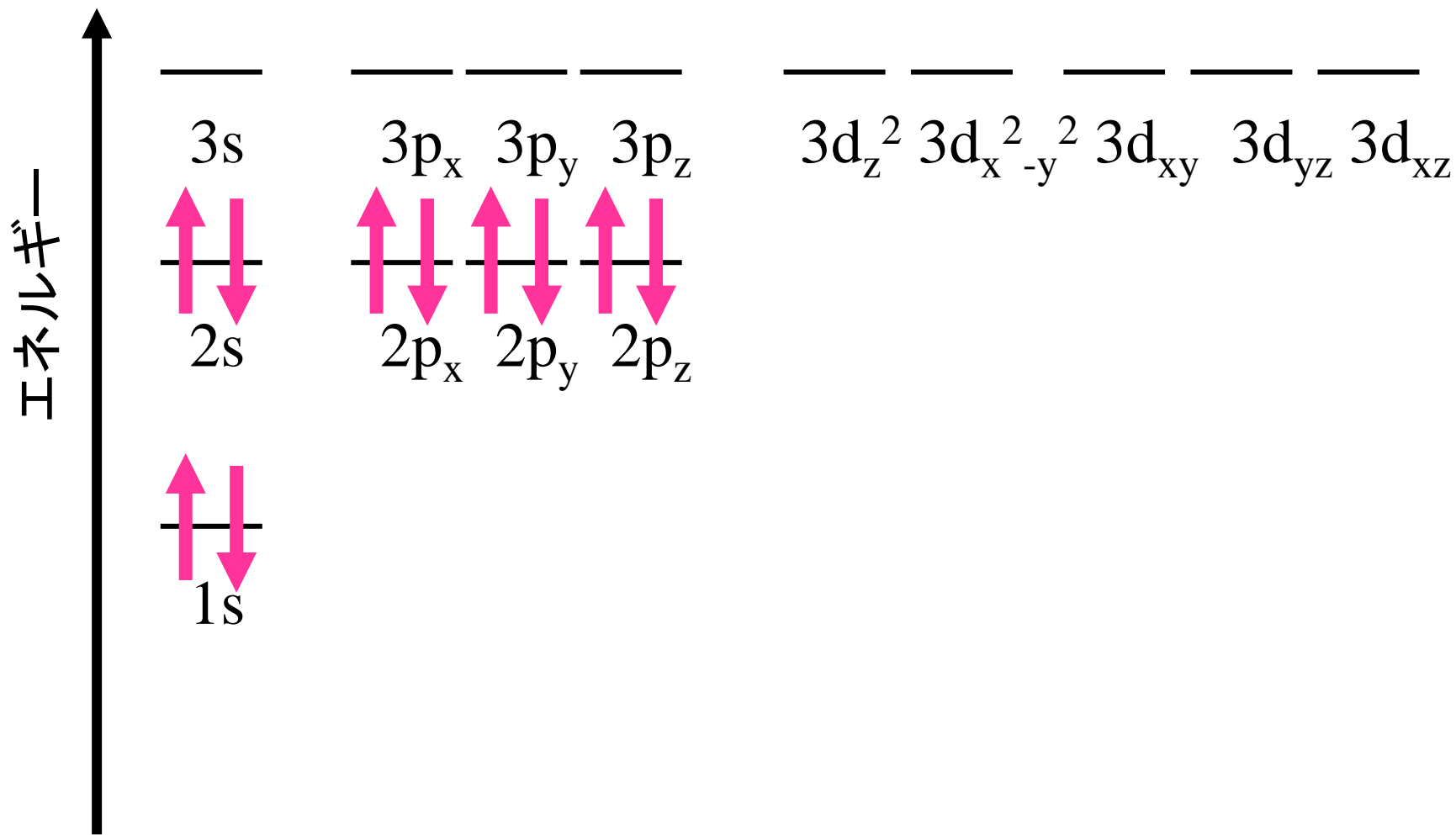
3s軌道の電子: 2p軌道の内側にも存在

方位量子数による差

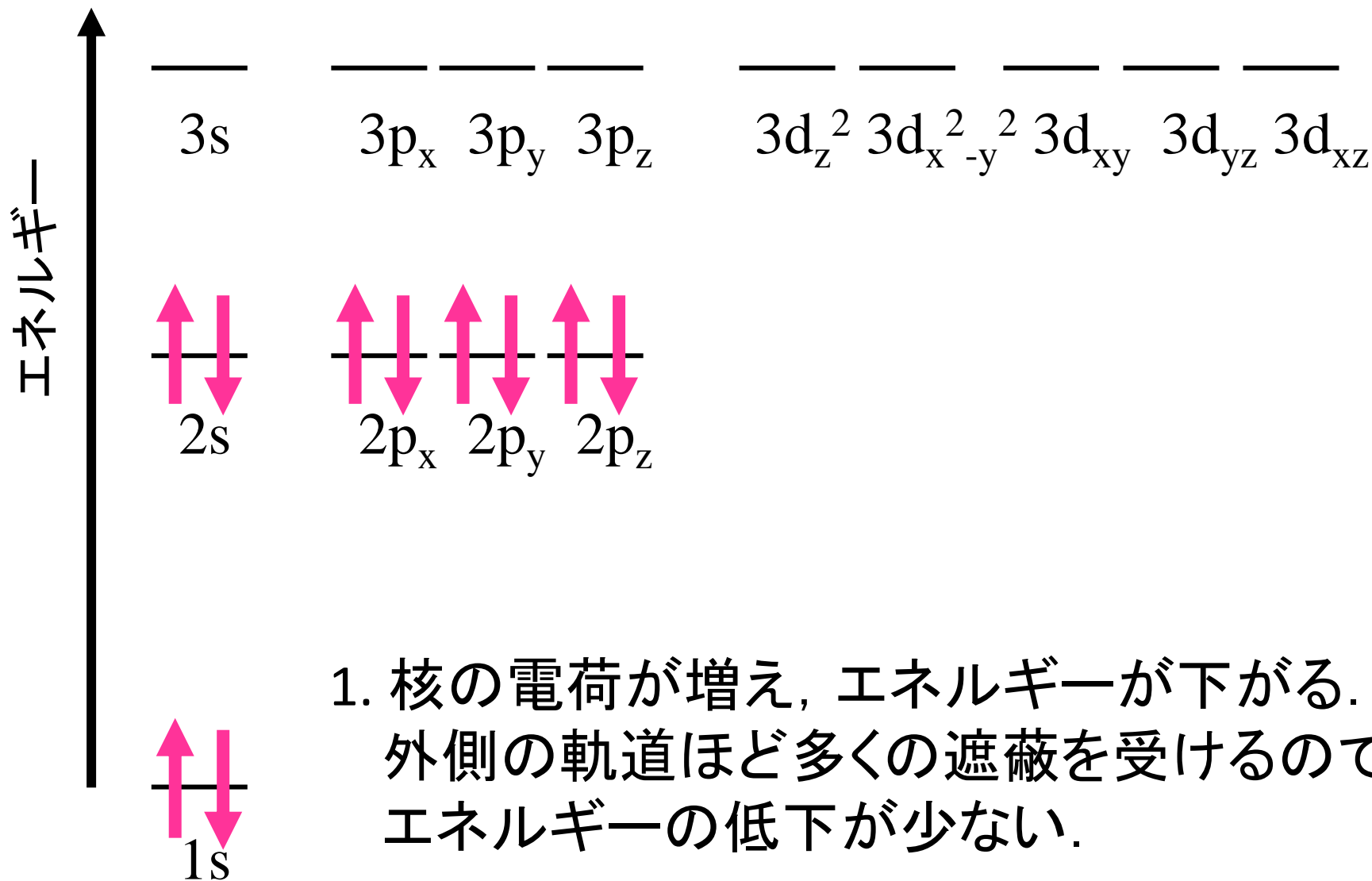


- dよりp, pよりs軌道の方が遮蔽の効果を受けにくい
(=原子核の電荷を大きく感じる):「貫入」
∴s軌道が一番核に強く引っ張られ, エネルギーも低い

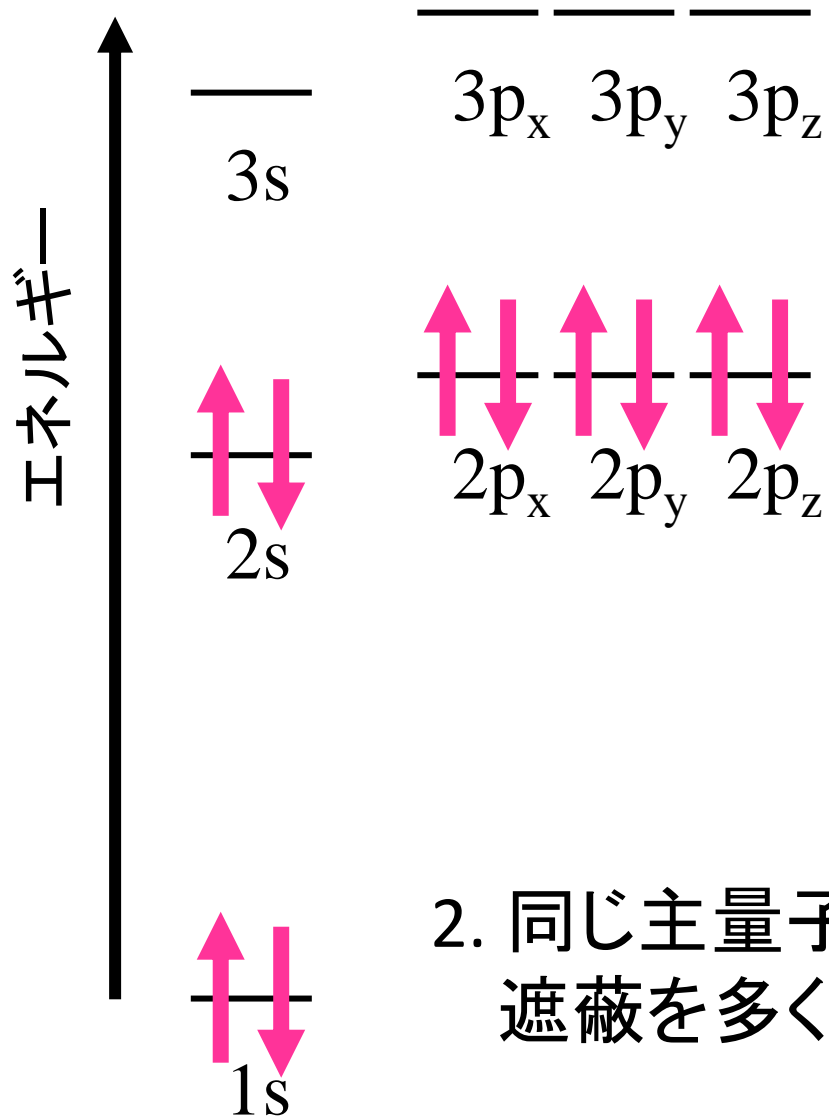
原子番号が増えるとうなるか



原子番号が増えるとうなるか



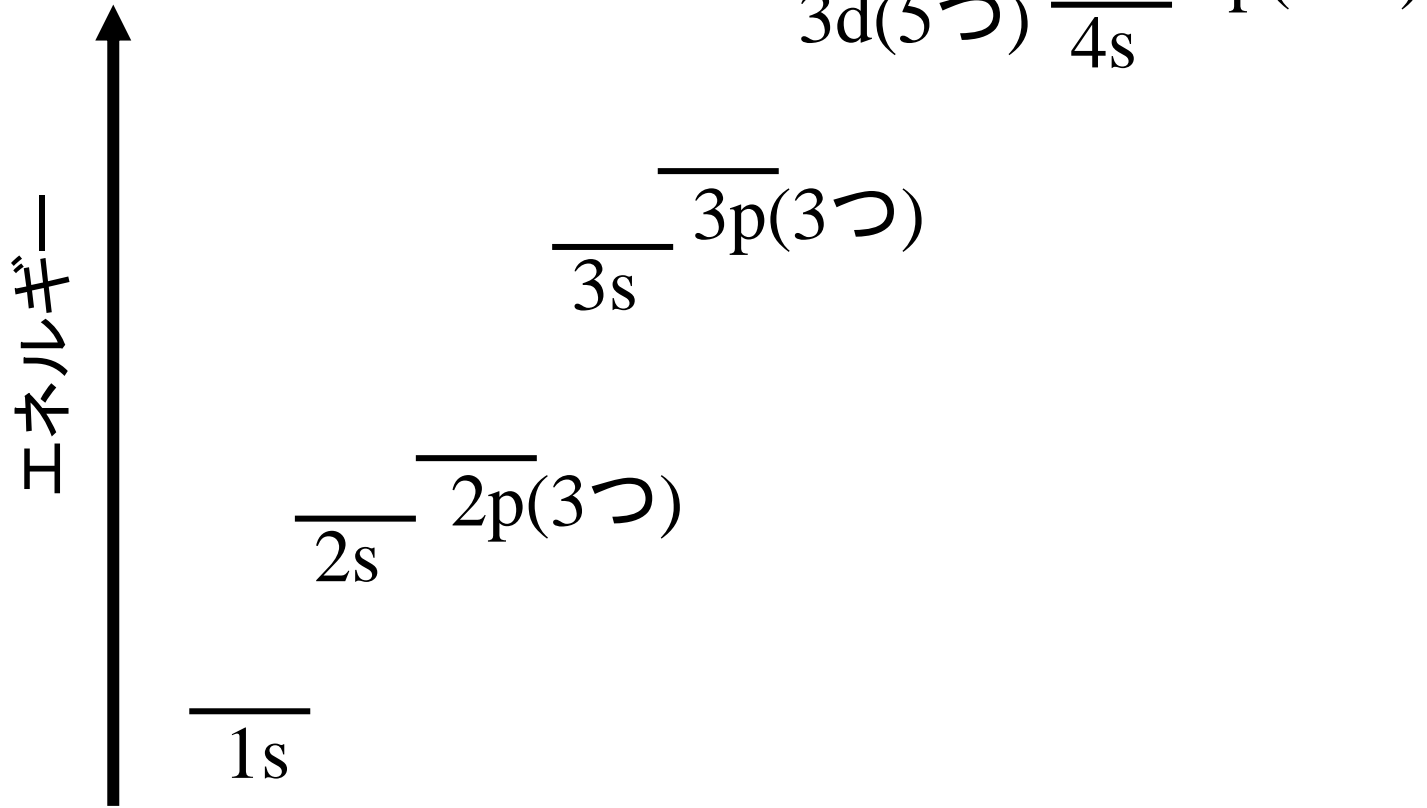
原子番号が増えるとうなるか $3d_z^2$ $3d_{x^2-y^2}$ $3d_{xy}$ $3d_{yz}$ $3d_{xz}$



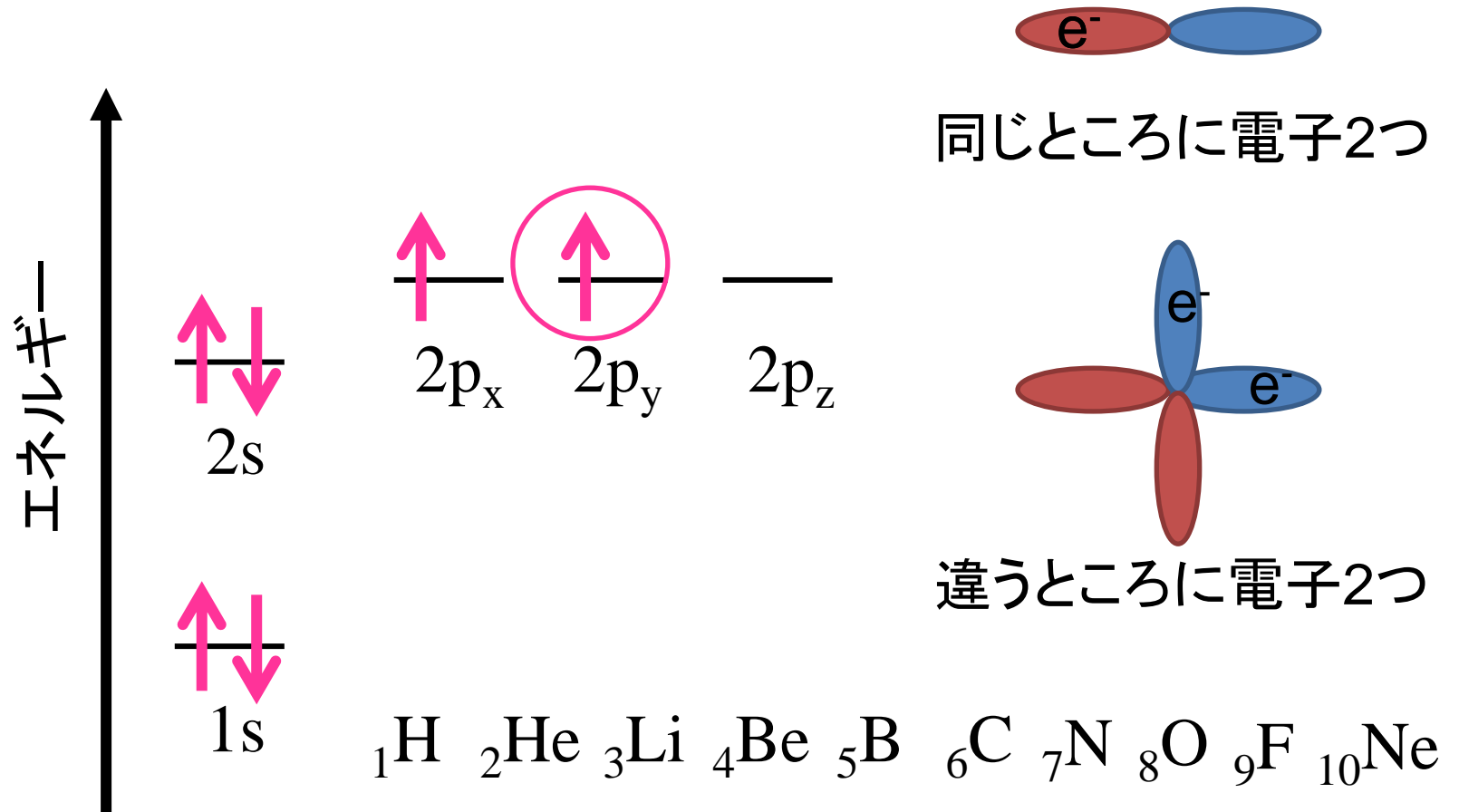
2. 同じ主量子数なら, sよりp, pよりdの方が遮蔽を多く受ける(=エネルギーが高い)

実際の軌道のエネルギー

$\overline{4f(7つ)}$
 $\overline{4d(5つ)}$

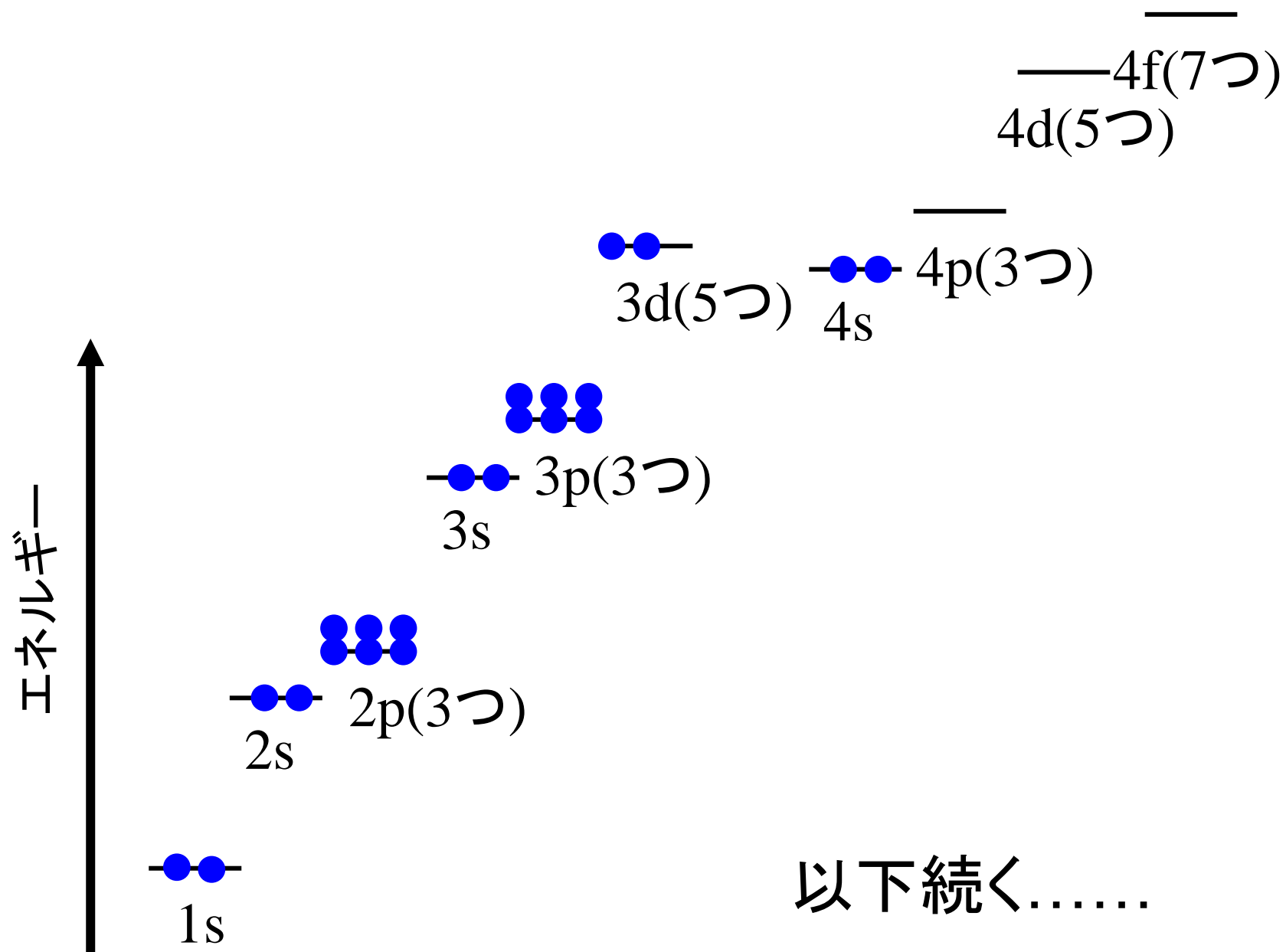


あとは、エネルギーの低い順に電子を詰めていく。



違う軌道に入った方が反発が少ない

さらに、電子はスピンの同じ向きの方が安定(フント則)



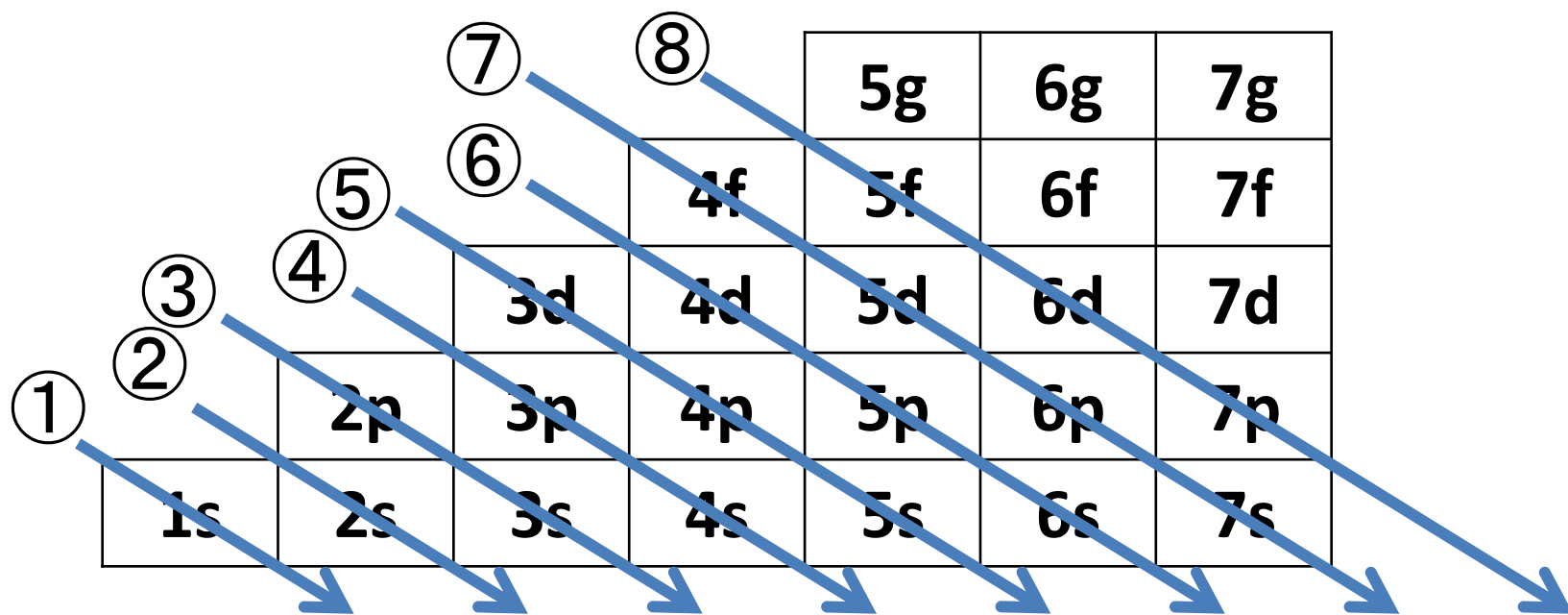
なお、遮蔽効果と有効核電荷(本来の原子核の電荷が遮蔽された結果、もっと電荷の少ない核に見える。その時の原子核の見た目の電荷の大きさ)は非常に重要なものなので、ある程度手軽に見積もる手段が存在します。

その方法(スレーターの規則)に関しては、もうちょっと先の講義(第一族元素の所)で扱います。

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？



1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s.....
(ただし, 4s-3d, 5s-4d, 6s-5d, 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	1s ¹																		1s ²
2	2s ¹	2s ²											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	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	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	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	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	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²

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

Ac:アクチノイド

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
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	113	Fl	115	Lv	117	118	

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	113	Fl	115	Lv	117	118

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：周期を下がったとき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	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	3s ²
4	4s ¹	4s ²	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²
5	5s ¹	5s ²	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²	5s ²
6	6s ¹	6s ²	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²
7	7s ¹	7s ²	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	113	Fl	115	Lv	117	118	

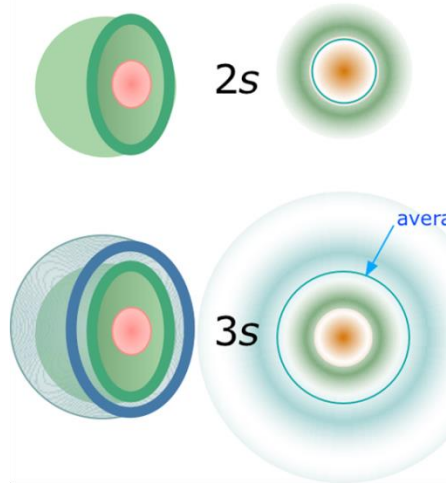
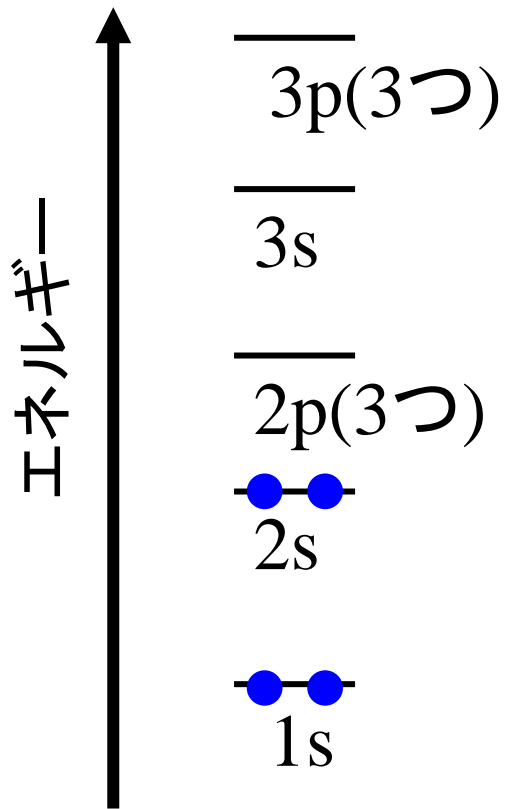
主量子数以外は同じ
 → 性質が縦で似てくる
 (「周期」の原因)

La:ランタノイド

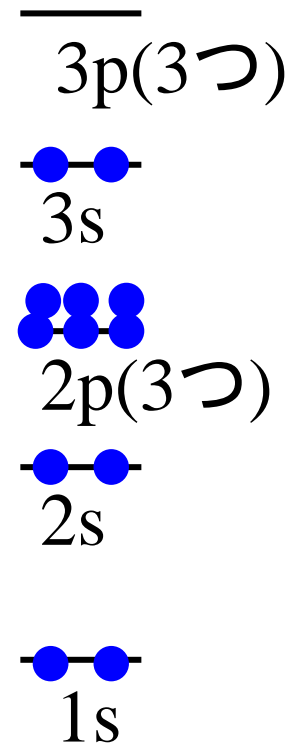
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Ac:アクチノイド

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



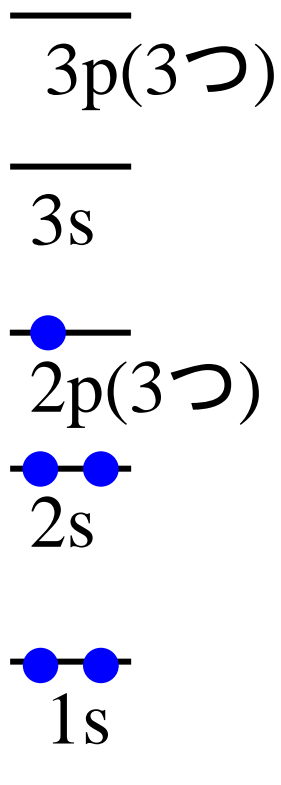
遠くから見ると
そっくり



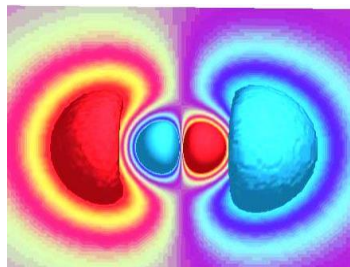
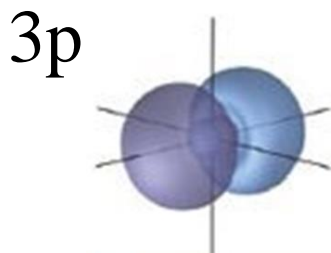
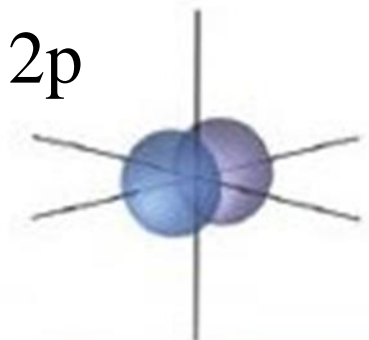
マグネシウム(原子番号12)

ベリリウム(原子番号4)

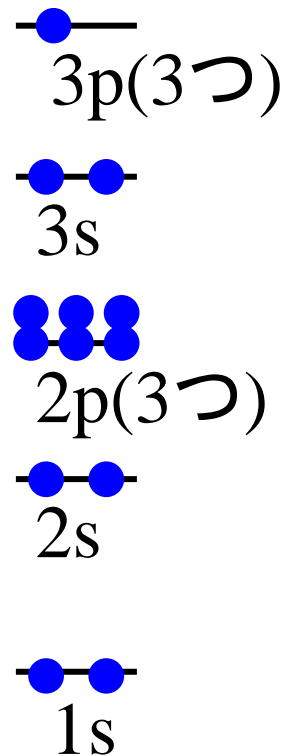
エネルギー ↑



ホウ素(原子番号5)

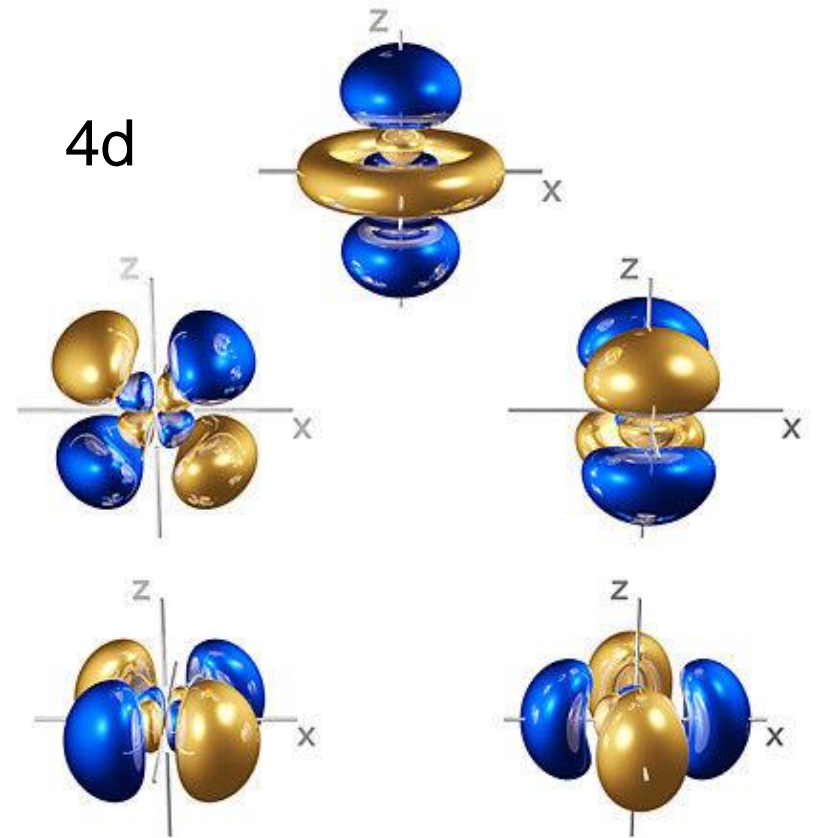
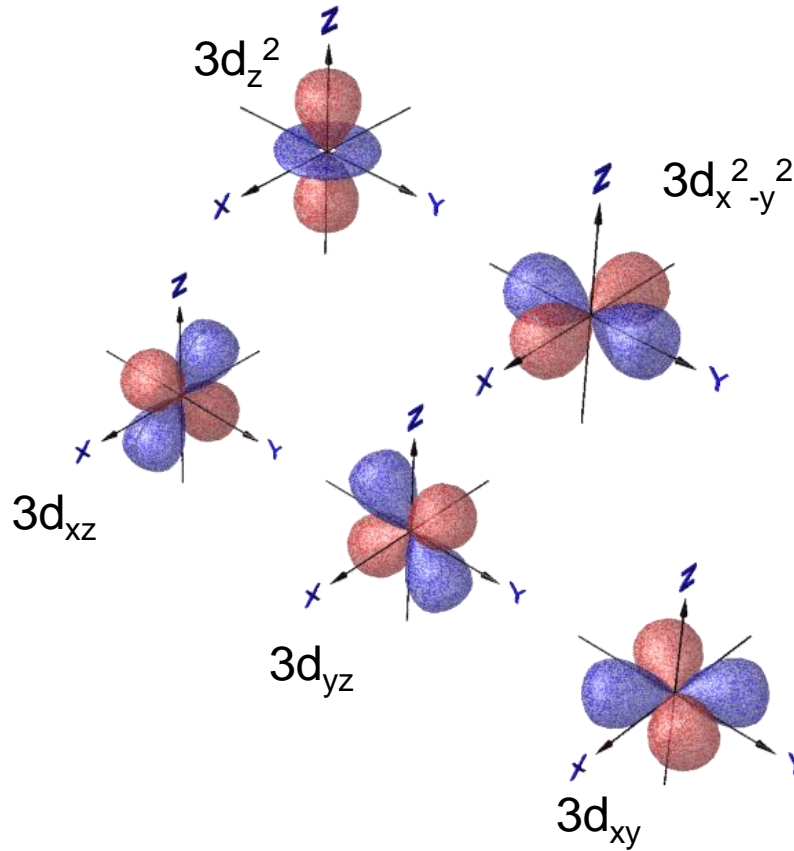


遠くから見ると
そっくり



アルミニウム(原子番号13)

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

などの化学的性質はそこそこ似てくる.

ただ、周期表で下の方が最外殻の主量子数が大きいので

- 電子が原子核から遠くなり、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
と言った違いが出てくる。

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）。

この講義(無機化学2)は典型元素のみを扱うので、
遷移元素の細かい話はパス。

本日のポイント

電子は1つの軌道に2つまで(スピンは逆向き)

水素以外の原子 → 電子同士の反発

原子核からの引力 - 他の電子による反発

→ 核の電荷が減った, として近似(「遮蔽」)

遮蔽効果は方位量子数により効き方が違う

同じ主量子数なら

- s軌道が一番低エネルギー(遮蔽効きにくい)
- 続いてp, d, fと次第にエネルギーが高くなる

周期律: 周期表の縦は電子配置がそっくり

- 典型元素は縦で似ている. 横は違ってくる.