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？（＝カチオンになりやすいか？）
・電子を受け取りやすいか？（＝アニオンになりやすいか？）
・最外殻電子は外からの力で動きやすいか？（＝分極率）

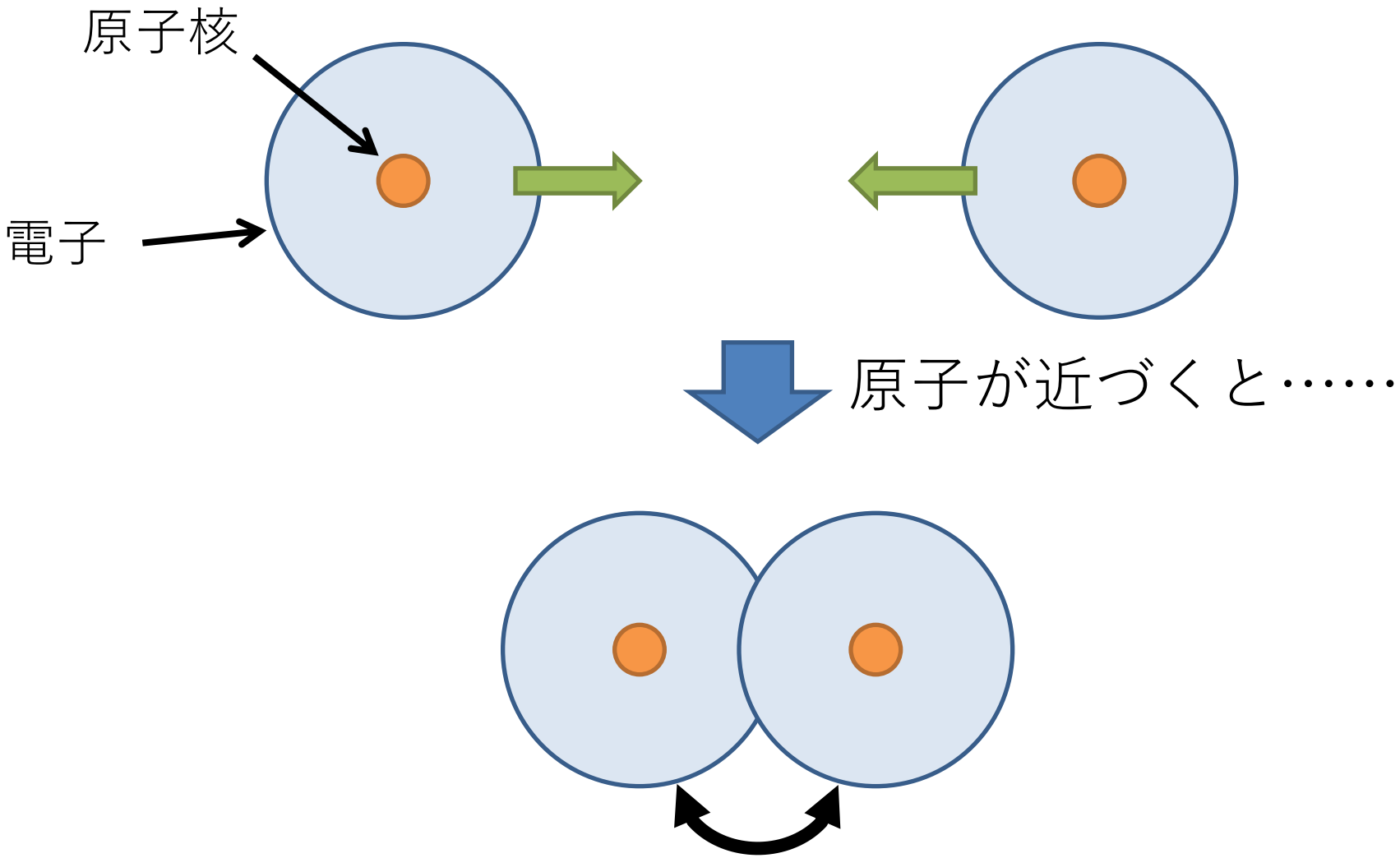
などである．

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って，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？



2つの原子の電子同士の反発が十分強くなる距離

＝ 原子が接した距離 ＝ 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と正確な値として決まるわけではなく，同じ原子であっても結合相手や条件により半径の値は微妙に変わる．

※ 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で，結合の種類が違うだけ）

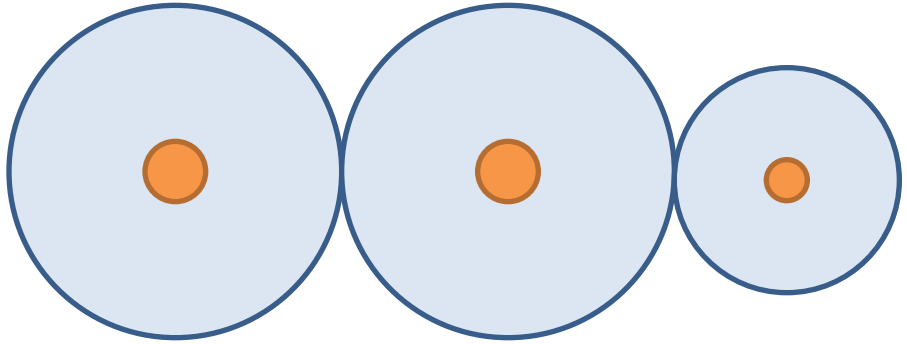
3. イオン半径

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

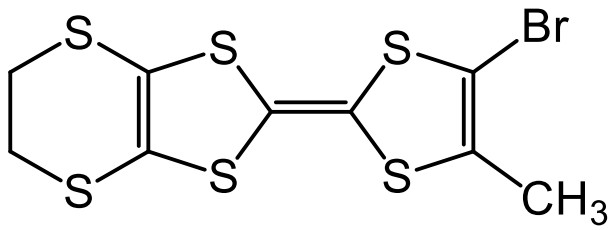
「分子の接触」を考える際に一番ぴったりな半径.



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，と言う距離．もちろん原子の種類により半径は違う.

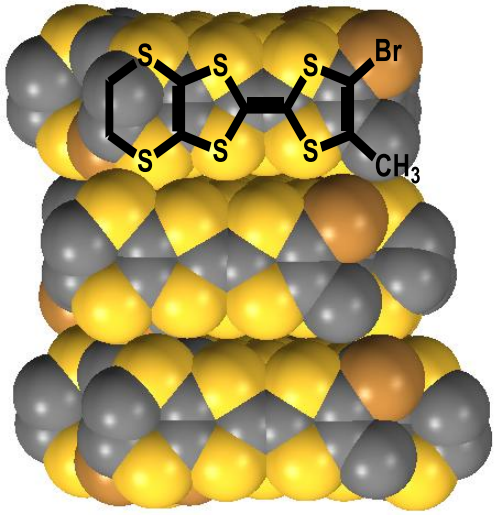
例えば，ガス中で分子同士がぶつかる距離や，結晶中で分子がぴったり積み重なったときの距離，タンパク質を折りたたむときに原子同士が近づける限界，などはほぼこれで決まる.

例えばこんな感じ.

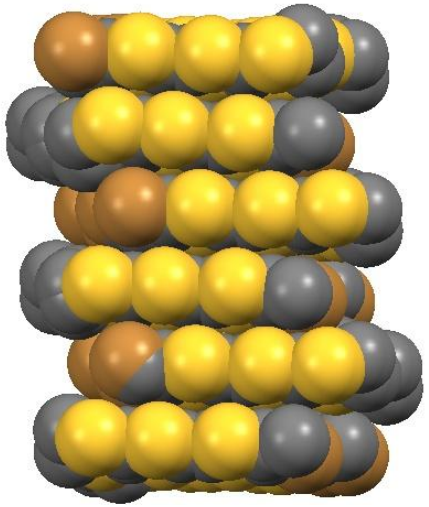


を含む，ある結晶の部分構造

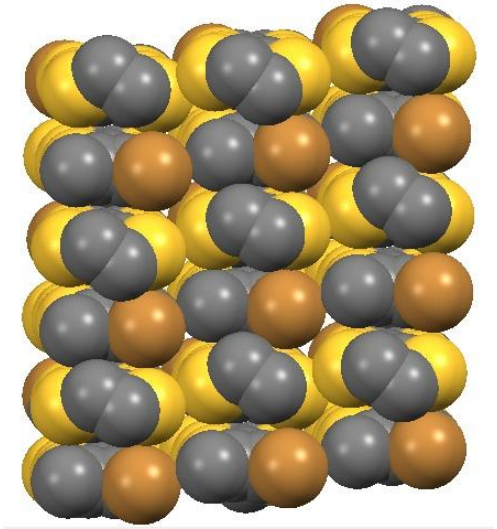
※原子を，ファンデルワールス半径の球で描画



（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，<u>最外殻の</u>主量子数と有効核電荷

1. 最外殻の主量子数の違いによる効果

軌道の主量子数が大きい ＝ 核から遠い軌道，である．

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：$_{6}$Cは$(2s)^2(2p)^2$，$_{14}$Siは$(3s)^2(3p)^2$

∴多分ケイ素の方が炭素より大きい，と予想できる．

※同族元素は最外殻電子への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（本来は，主量子数の影響と有効核電荷の影響両方ある）．

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が限られる関係上，「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，「主量子数」というのは一つ一つの軌道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か？」をきちんと明示する必要があります（例えば，「炭素の主量子数」などというものは存在しない）．
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.

・同周期なら,

最外殻は同じ　である一方で,
右に行くほど最外殻電子から見た有効核電荷が大きい.

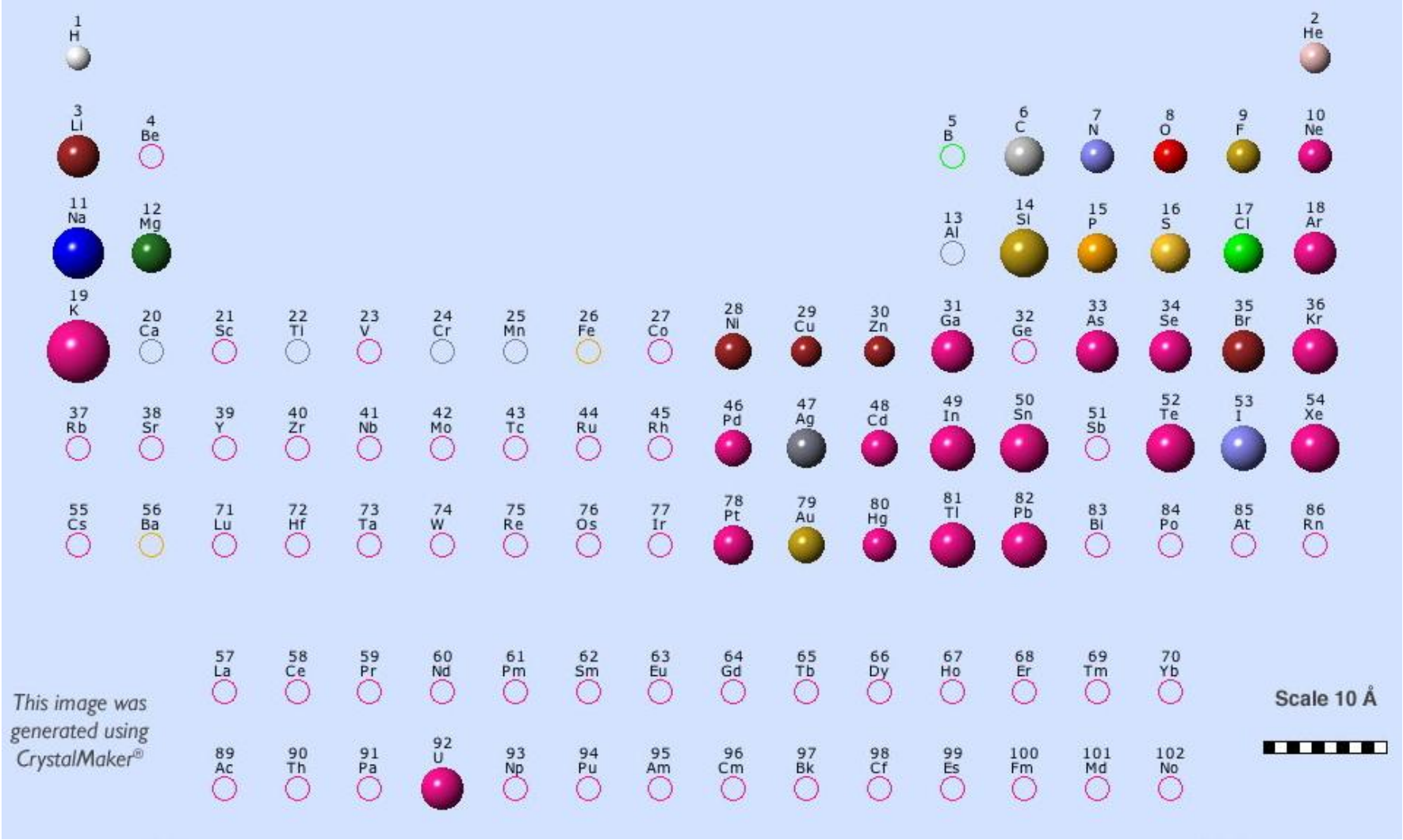
例：第2周期の元素の最外殻電子から見た有効核電荷

$_{6}$C（3.25），$_{7}$N（3.90），$_{8}$O（4.55），$_{9}$F(5.20)

∴大きさは C ＞ N ＞ O ＞ F　と予想できる（ 周期表の右ほど小)

※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

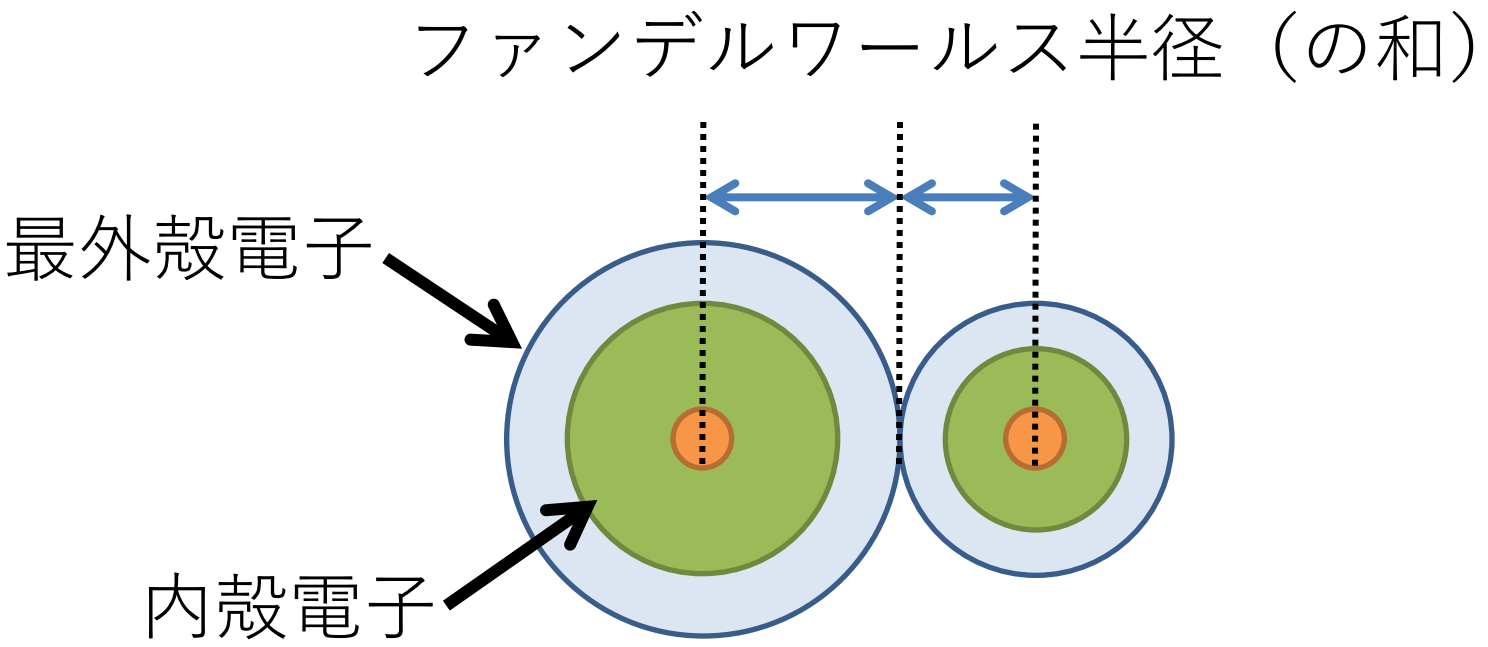
2. 金属結合半径，共有結合半径

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

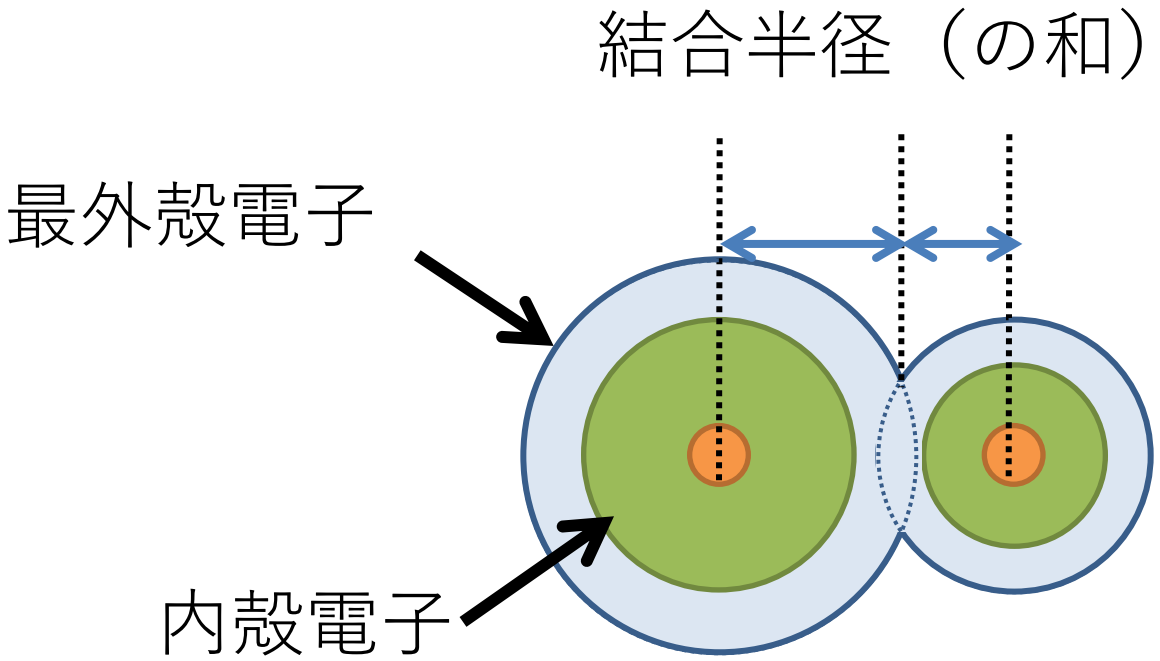
どういうことか？

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

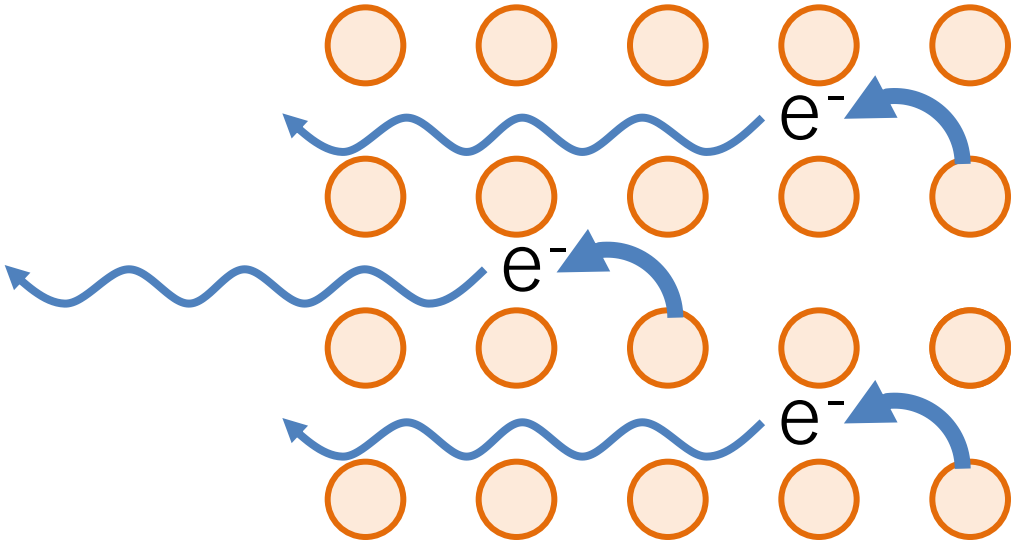
結合しているとき：一部の電子を原子間で共有



結合に使われている最外殻電子は，両方の原子の軌道に同時に広がって存在．これにより相手の原子にめり込んだような状態になり，もっと近づけるようになる．
（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

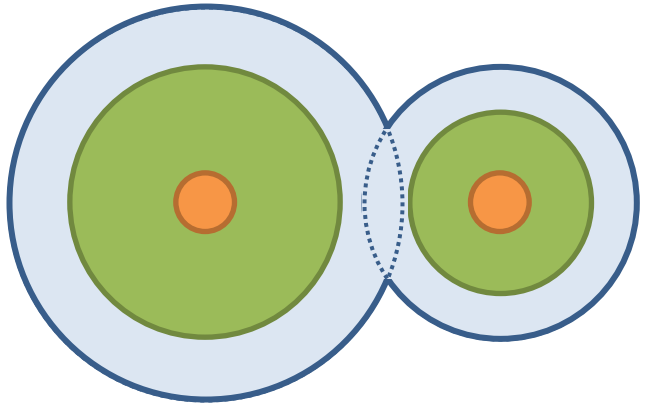
共有結合半径とだいたい一緒.
違うのは,
　　共有結合：ほぼ，隣の原子との間で電子を共有
　　金属結合：金属の塊全体で電子を共有
　　（電子はものすごく広い範囲に広がる）
と言う点だけ.



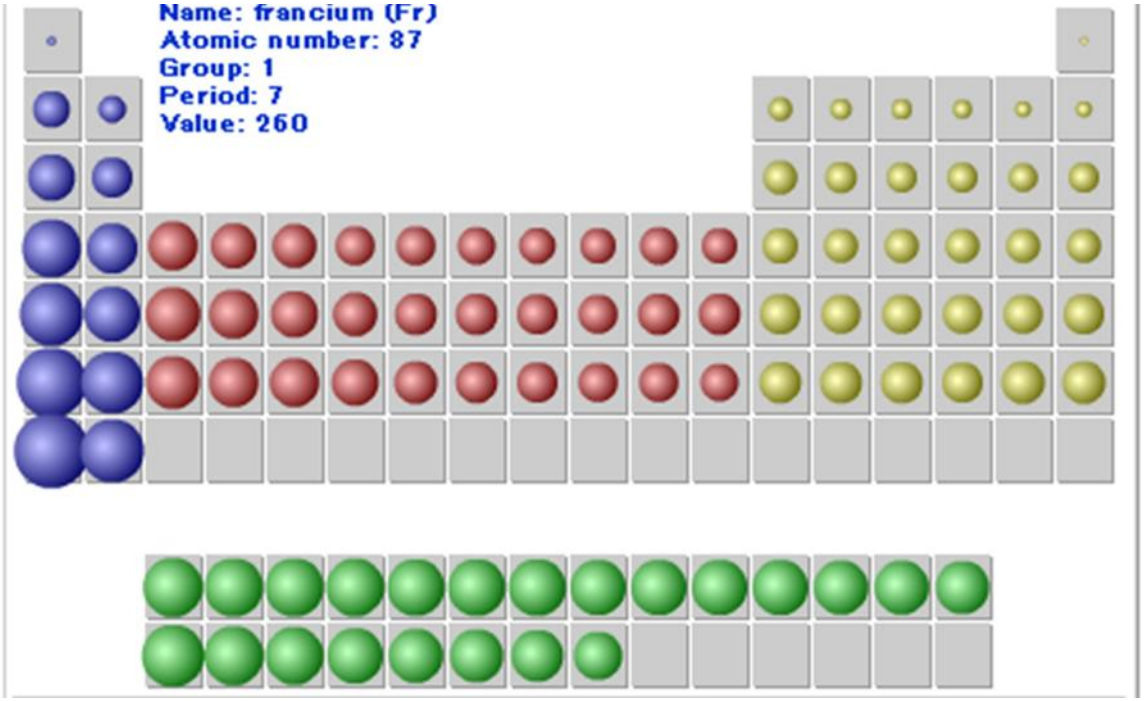
共有結合半径・金属結合半径は，大まかには外殻電子（と内殻電子）の広がっている大きさで決まる．
※最外殻（の一部）を共有しても，他の電子はぶつかり反発．

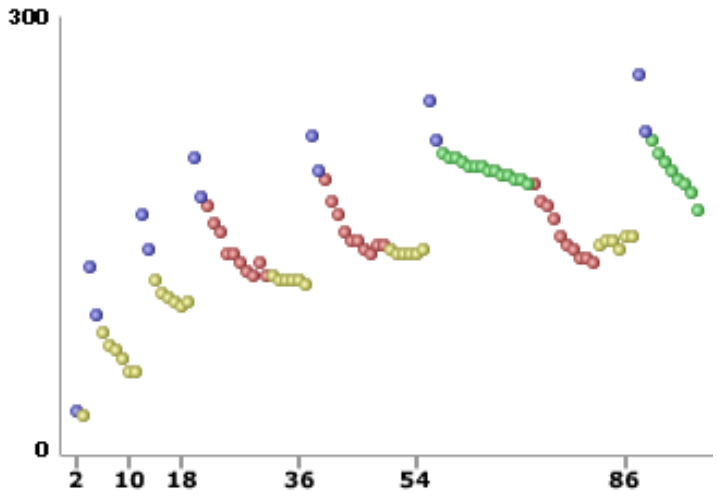
電子が遠くまで広がる　→　半径が大きい
電子が原子核に近い　→　半径が小さい

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

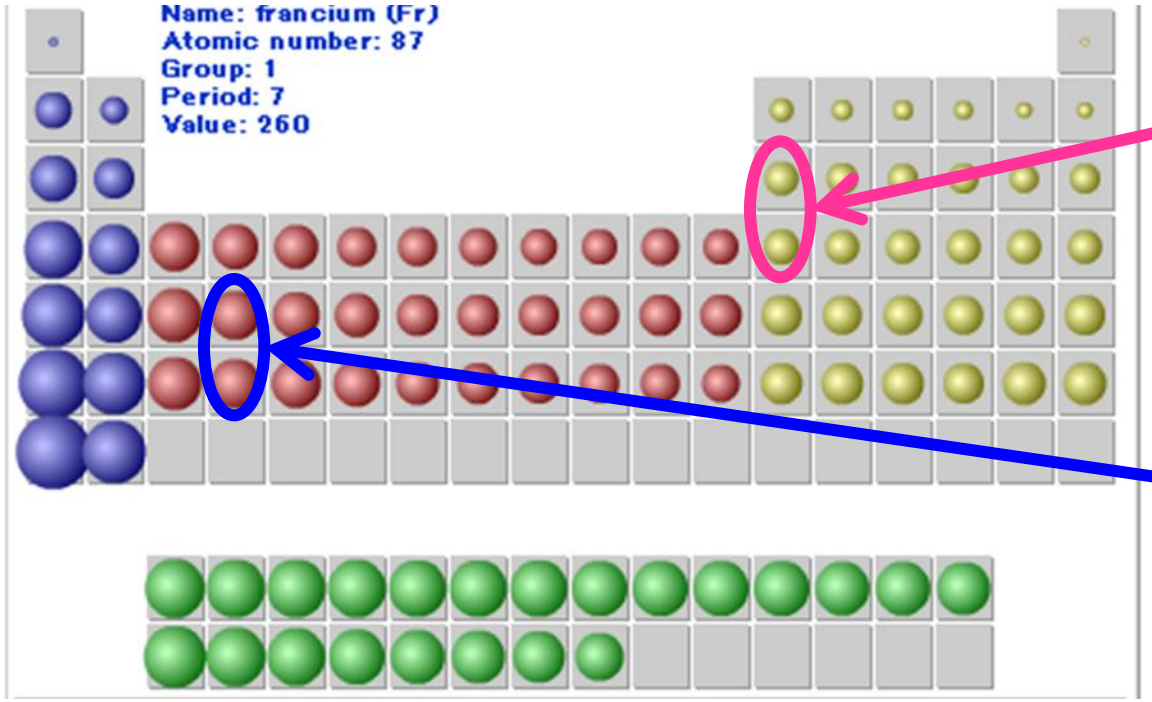




周期表を右に行くほど原子は小さくなり，
周期表を下に行くほど原子は大きくなる．

（一部で少しずれるが，かなり系統的に変化）

「下に行くほど最外殻の主量子数が大きいので，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

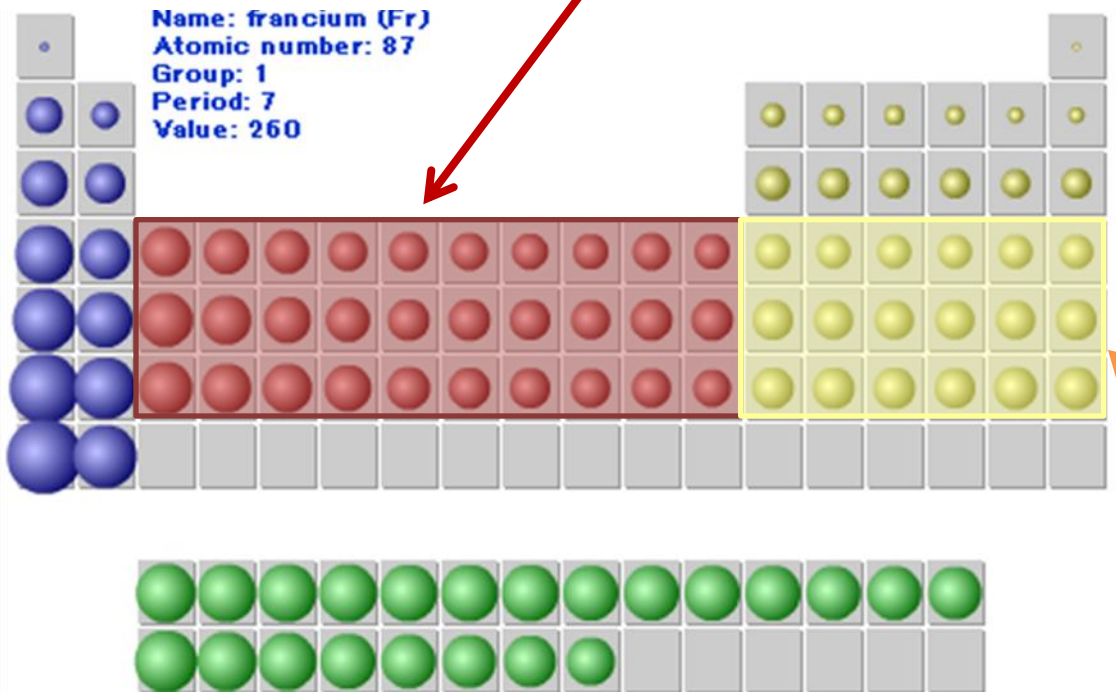
核の電荷は+1ずつ増える

ここまでで4s軌道埋まる

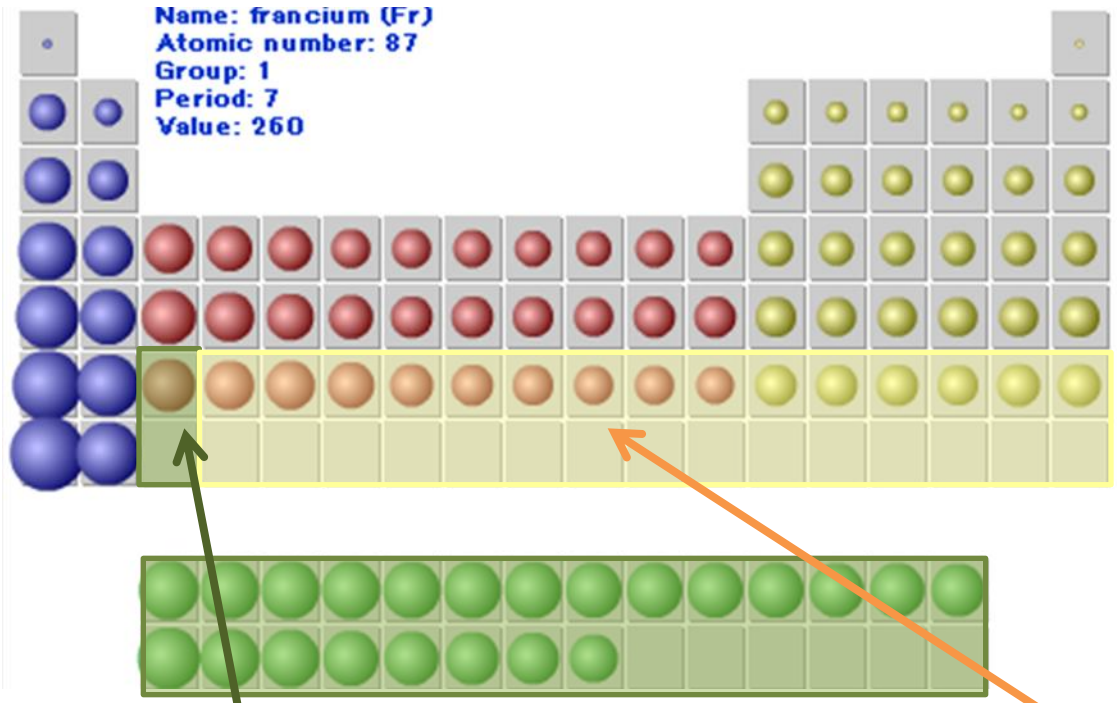
3d軌道に電子が入っていく
しかし遮蔽効果は不十分

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）



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）

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
（Ca:4s → Ca^{2+}:3s, 3p，Al:3s, 3p → 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

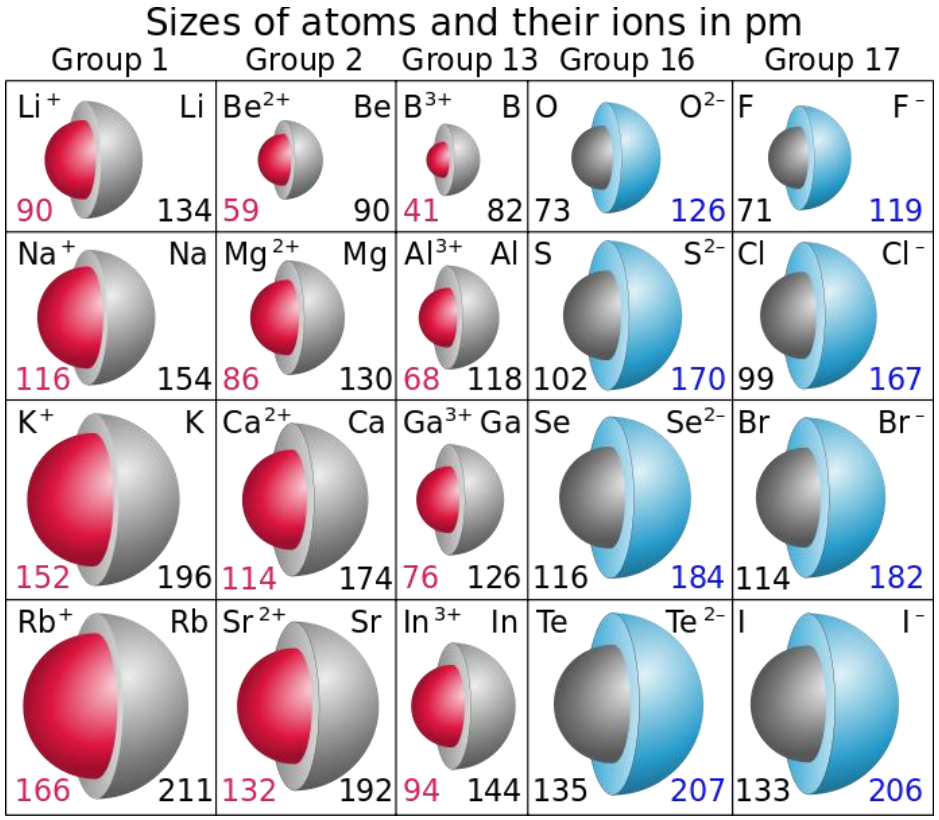
・アニオン：原子に電子を付け加えたもの

→ 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



灰色：中性原子

赤：カチオン

青：アニオン

https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius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）．

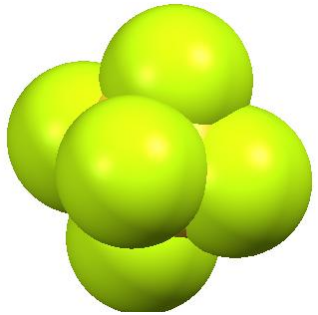
逆に大きな原子の周りになら，小さな原子が多数結合することができる．

例えば，XF_6（X = O，S，Se，Te）という分子（周期表で縦）

OF_6

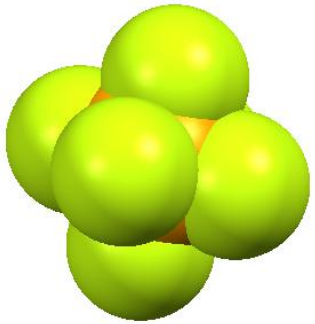
存在しない.
理由：Oが小さく，Fが6個は混みすぎ結合できず

SF_6



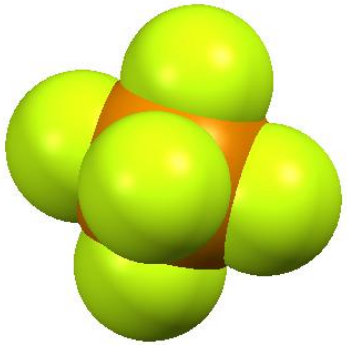
非常に安定で，ほとんど反応しない.
理由：Sが安定なフッ素原子に囲まれており，
他分子が近づき反応する隙間が無い.

SeF_6



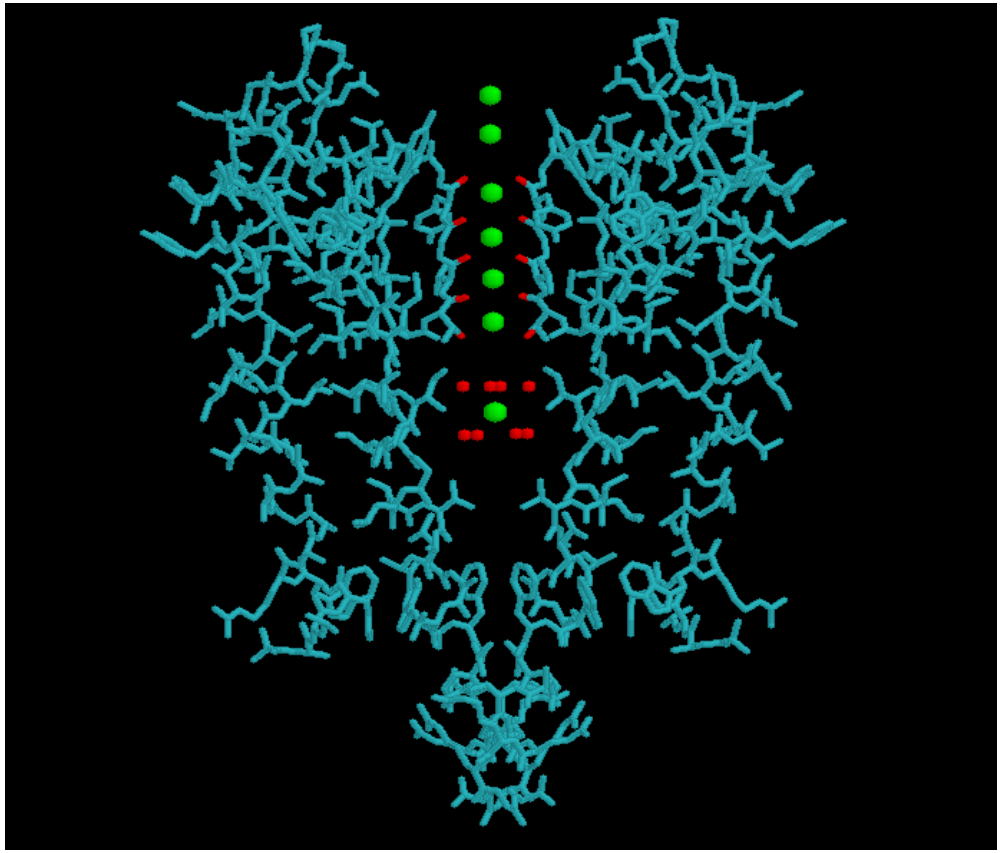
ある程度反応する.
理由：Seの方がSより大きく，反応性の高いSe
がちょっと露出し反応性が上がっている.

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Fの隙間から
Te部分が露出している.

例えば，細胞のカリウムチャンネル



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

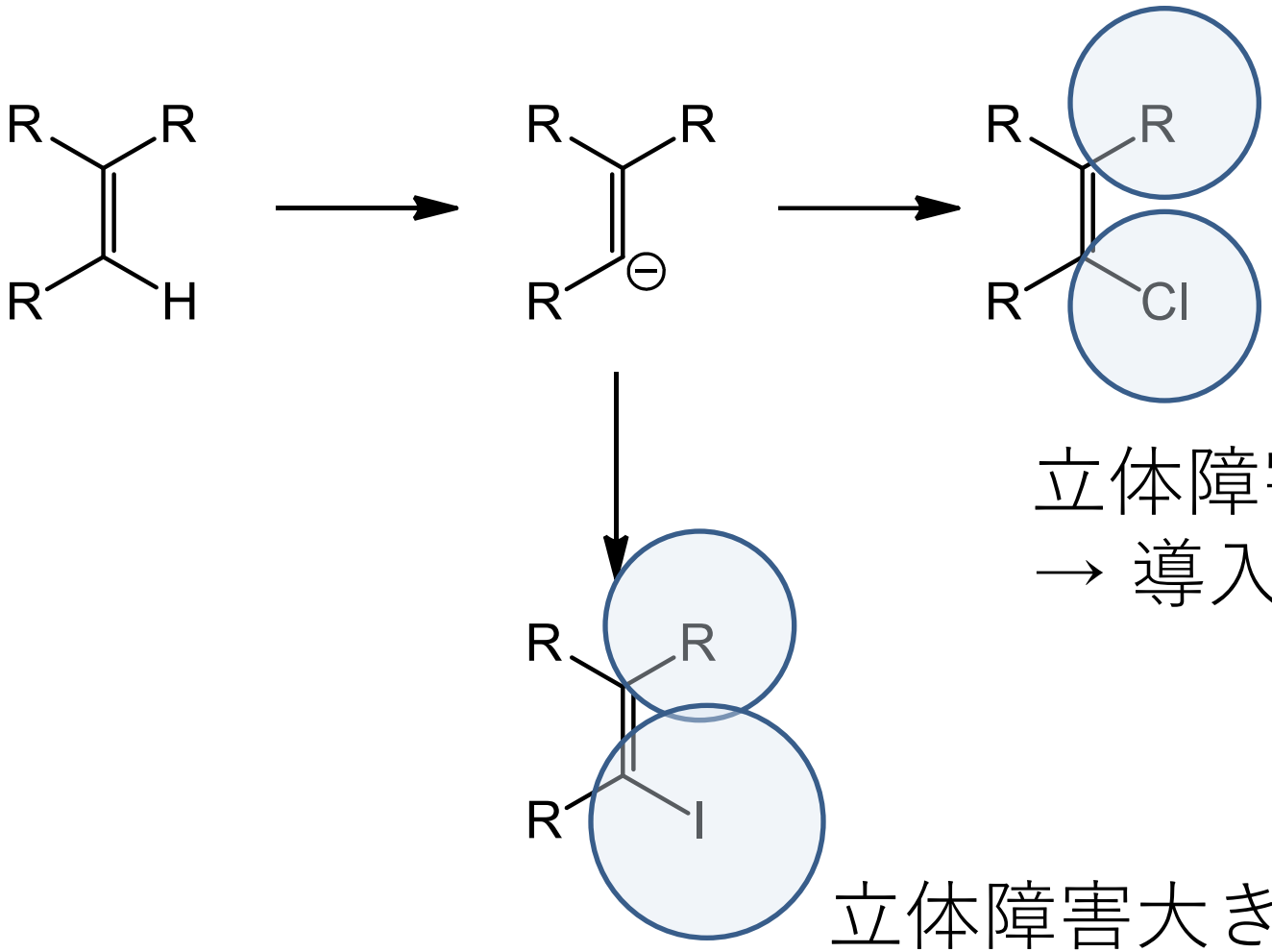
緑：K^+が移動していく様子
赤：酸素原子

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

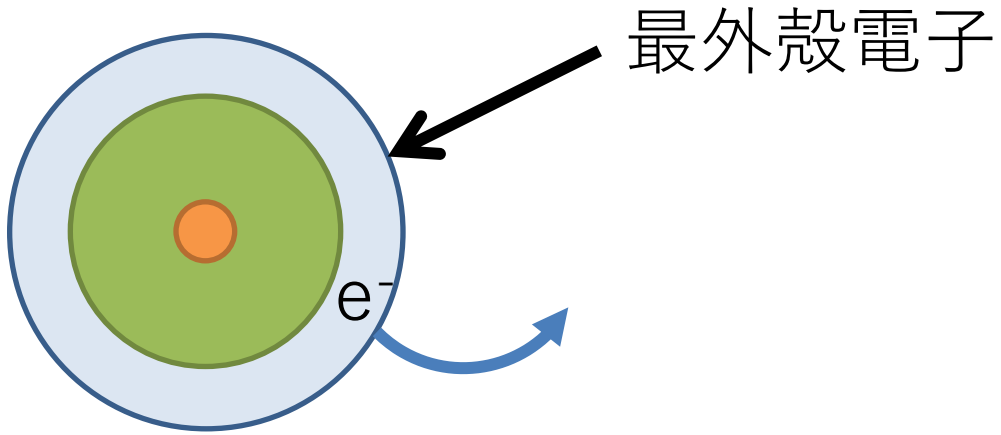


立体障害小さい
→ 導入しやすい

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

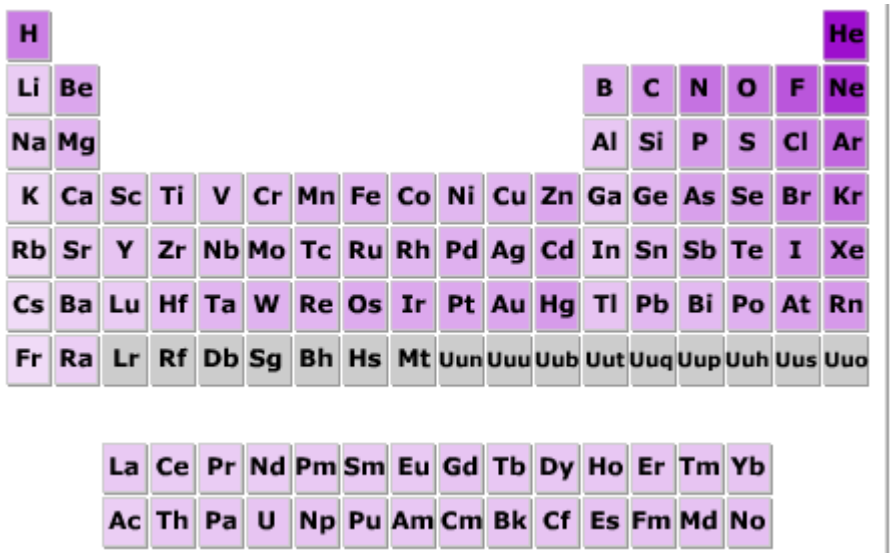
イオン化エネルギー：
　電子を原子からはがし，正イオンにするのに必要なエネルギー

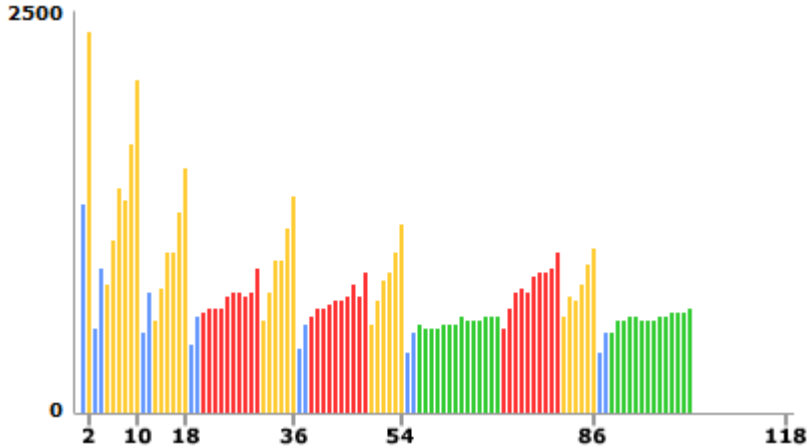


一番エネルギーの高い電子を引きはがすエネルギー
　　→　第一イオン化エネルギー（イオン化エネルギー）

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）

第一イオン化エネルギーの比較





Web Elements：the periodic table on the web より

・同じ軌道なら，右に行くほどイオン化エネルギーは大きい
・電子の入る軌道が変わるときに小さくなる
・N → Oでは，同じ軌道で右に行くのに少し小さくなる

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

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

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（※あまり正確ではない）.

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

イオン化エネルギーは，この電子を引きはがす（＝電子のエネルギーをゼロにまでもっていく）のに必要なエネルギーだから，

・最外殻の主量子数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

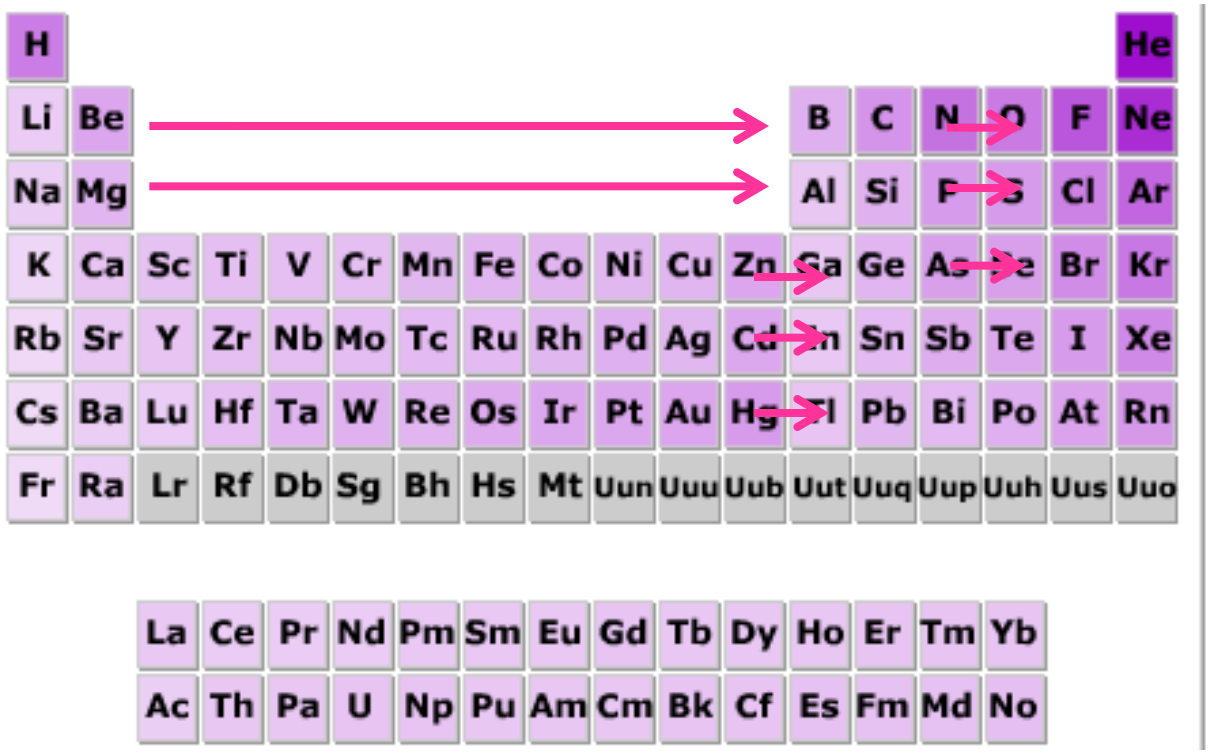
細かい補足：

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

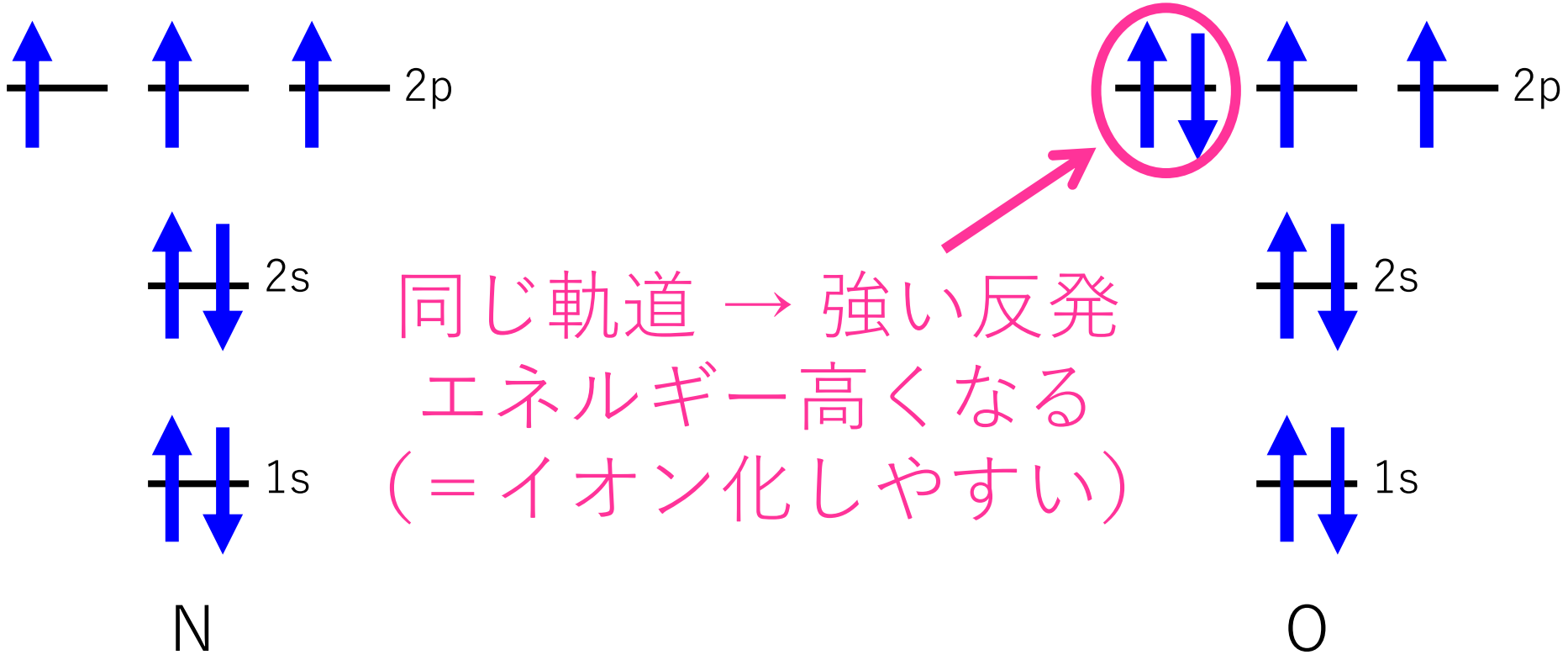


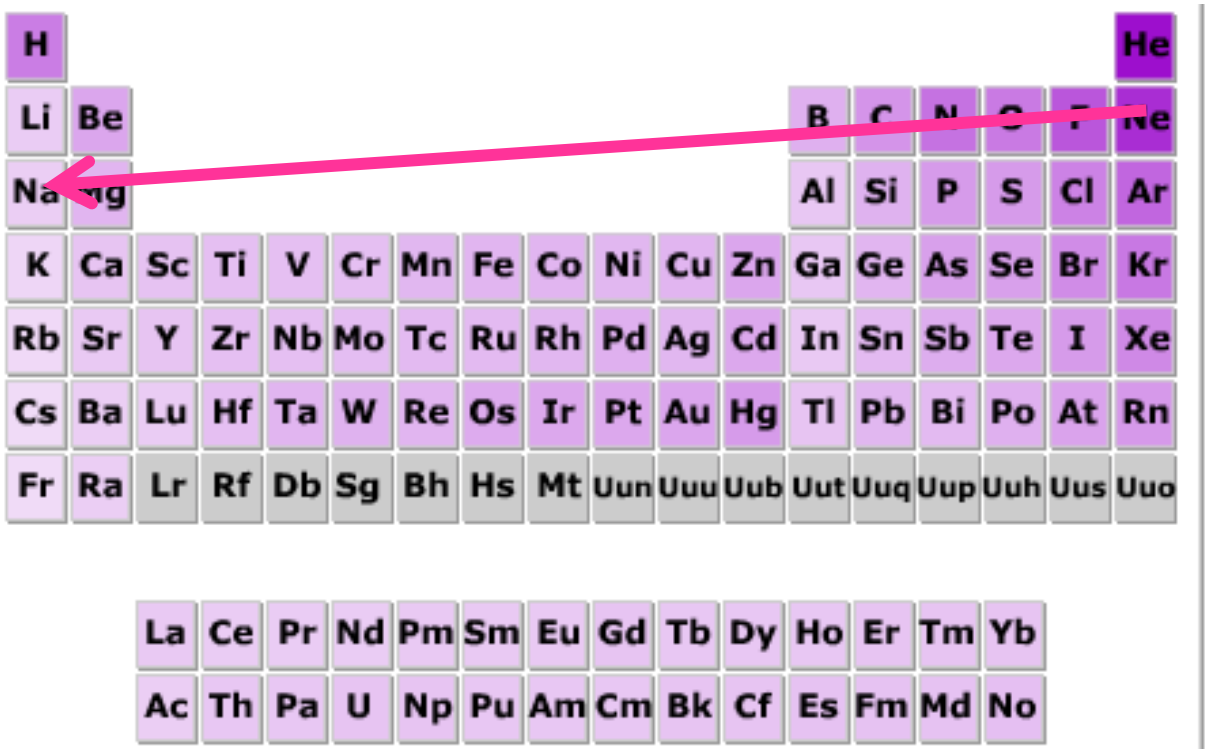
例1：入る軌道が変わる場合（Be→B，Zn→Gaなど）
　　最高エネルギーの電子が，2s→2p，4s/3d→4p等へ

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なる

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





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