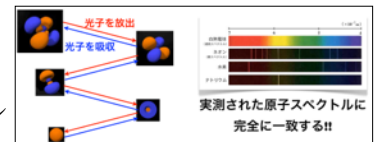


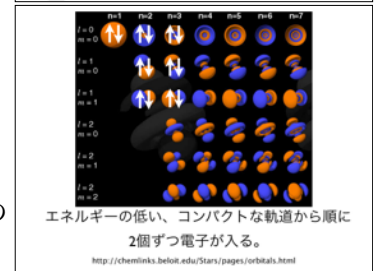
軌道の形(定在波の形)がどうしてわかるのか

原子の中の電子を直接見ることは不可能だが、電子と原子核の間に働くクーロン相互作用を波動方程式に入れて解けば、電子の定在波(軌道)とそのエネルギーが理論的に求められる。軌道間のエネルギー差は、分光実験(炎色反応の光をプリズムで分光する)で観測できるスペクトルの波長に厳密に一致するので、実際に電子がそのような軌道にあることが信じられる。



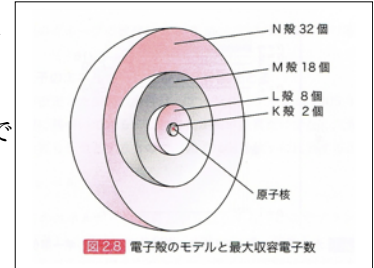
電子の軌道の「カタログ」

原子は原子番号と同じ数の電子をもつ。電子の定在波(軌道)の形は多様。どの軌道にでも電子は入りうるが、隙あらば、よりエネルギーの低い(節の少ない、振動数の低い、小さい、安定な)軌道に移ろうとする。同じ軌道には電子が最大2個までしか入れない(電子が2種類のスピン状態をとる+パウリの排他原理「同じ状態の電子は1個しか存在できない」)ので、電子を多数もつ元素ではいろんな軌道に電子が入ることになる。

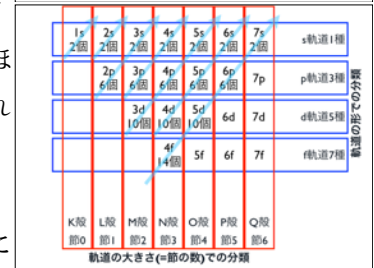


軌道の名前と形

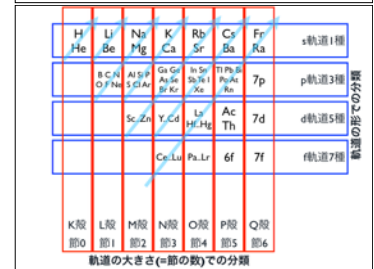
電子の軌道は節の数と形で分類される。定在波の節の数(あるいは空間的な広がり)の大きさによって、K殻、L殻、M殻という風に分類される。1外側の殻ほど高エネルギー。また、軌道の形で、s軌道、p軌道、d軌道、f軌道に分類される。



p, d, f軌道はそれぞれ3, 5, 7種類あるので、電子を最大6, 10, 14個収容できる。軌道に電子が入る順番は決まっている。1s軌道に2個、2s軌道に2個、2p軌道に6個、3s軌道に2個...という順に占有される。

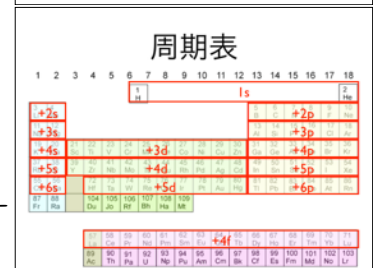


軌道の大きさは、同じ原子では節の数が多いほど大きくなる。一方、異なる原子の間で比較すると、同じ1s軌道でも、原子核電荷(陽子数)が大きくなると、核電荷が大きくなるので、電子は核により近いところを周回する(軌道が小さくなる)。



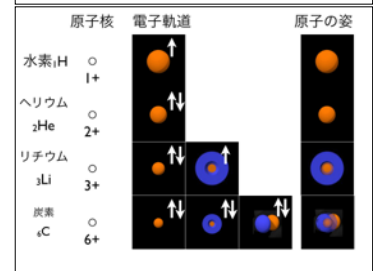
周期表

原子番号順に原子が並び、最外殻電子の軌道ごとに区分けされている。元素が周期表のどの位置にいるかがわかれば、最外殻電子がどの軌道にあるかがすぐわかる。



化学反応や結合に関与するのは、最外殻の電子のみ。内側の軌道にある電子(内殻電子)は、より核に強く引きつけられ、引きはがすのに大きなエネルギーが必要。また、電子をいくつも引きはがすにも大きなエネルギーが必要。

原子の大きさを決めるのも、最外殻電子。原子番号順に見ていくと、s軌道に電子が入るときに、原子のサイズがぐっと大きくなり、その後は原子番号が増えるほど、核電荷による引力が強くなるために、原子は徐々に小さくなる。



最外殻電子の個数が原子の化学的性質を決める。化学者は、最外殻電子に強い関心がある。だから、最外殻以外の電子(内殻電子)はしばしば省略される。

Lewisの電子式

元素名の周囲に、最外殻電子の数だけ黒丸を書いたものを電子式と呼ぶ。分子結合を考えるときに有用。

¹ 殻(shell)と書くと、貝殻をイメージしがちだが、英語では玉ネギの多層構造も *onion shell* と言う。

結合

元素の種類は100種類程度しかないが、それらが結合することで、多様な物質ができる。すべての結合(分子間相互作用)は、最外殻電子のクーロン力が生みだす。

共有結合は、非金属原子同士をつなぐ

金属結合は、金属原子同士をつなぐ

イオン結合は、非金属と金属をつなぐ

強い結合と弱い結合

その結合がどれぐらい高温で切断されるか(何°Cで融けるか、あるいは何°Cで沸騰するか)で、結合の強さを推測できる。

共有結合性結晶: ダイヤモンド 融点3550°C

金属結晶: 鉄 融点1500°C、タングステン 3400°C

イオン結晶: 食塩 融点800°C

水素結合結晶: 水 融点0°C

ファンデルワールス結晶: ドライアイス 昇華点-78.5°C、固体酸素 融点-183°C、オクタン-60°C

イオン結合: 金属と非金属の結合

金属: 電子を手放しやすい→陽イオンになりやすい

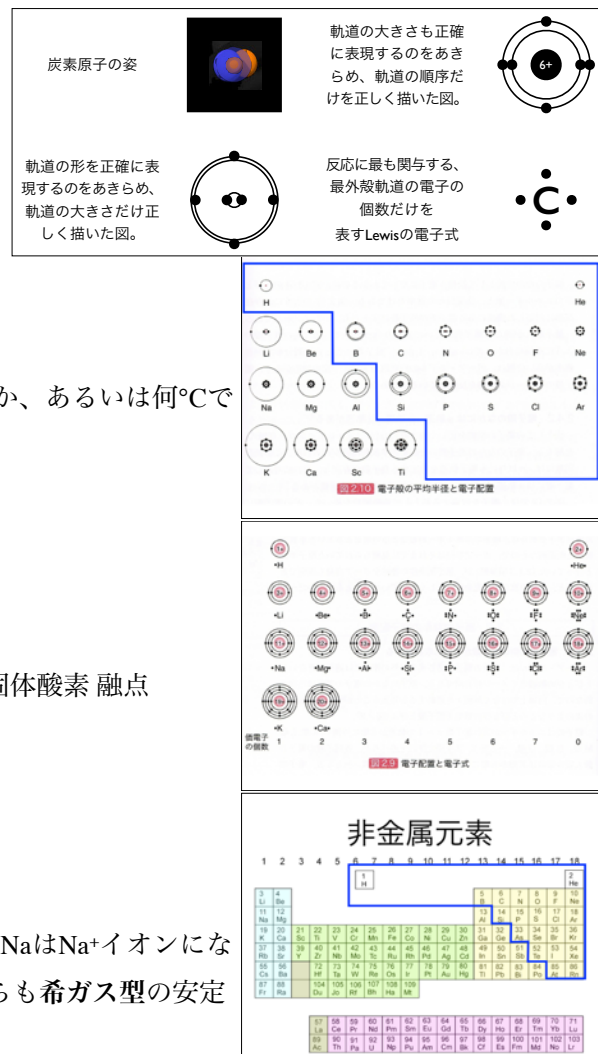
非金属: 電子を受け入れやすい→陰イオン²になりやすい

NaCl(塩化ナトリウム)の場合、最外殻電子を失うことで、NaはNa⁺イオンになり、ぐっと小さくなる。Clは電子を得てCl⁻となる。どちらも希ガス型の安定な電子配置になる。

イオン同士がクーロン力で引きあう。ただし、ある距離以上近づこうとすると、それぞれの原子の電子の間の反発力がまさり、近づけなくなる(イオン半径)。原子番号によって内殻電子の軌道が違い、イオン半径が違うので、結合距離も違ってくるが、陰陽イオン半径がいずれも小さく結合距離が短いほどイオン結合は強く、融点も高くなる。また、Mgなどのアルカリ土類金属(2族元素)は、電子を2個手放すので、より強固なイオン結合を作る。

イオン液体

分子性イオンは電荷のわりにかさが高いので、引力が弱く、常温でも液体のものがあり、イオン液体と呼ぶ。ほとんど蒸発しない、電気が流れるといった特徴により、と同じく、電池材料、燃料電池材料、太陽電池材料、液晶材料ほか、さまざまな化学反応をおこさせる溶媒として注目される。



竹内「化学の基礎」(岩波書店)より引用

表 7.1 イオン結晶の配位数、イオン結合距離、格子エネルギー、融点の比較

化合物	配位数	結合距離 (nm)	格子エネルギー (kJ/mol)	融点 (°C)
NaF	6	0.231	909	995
NaCl	6	0.282	771	808
NaBr	6	0.298	733	747
NaI	6	0.323	697	660
KF	6	0.267	807	856
KCl	6	0.314	701	772
KBr	6	0.329	670	734
KI	6	0.353	641	685
CsF	6	0.301	733	684
CsCl	8	0.345	646	626
CsBr	8	0.372	610	636
CsI	8	0.395	589	621
MgO	6	0.210	3760	2825
CaO	6	0.240	3371	2572
SrO	6	0.257	3197	2430
BaO	6	0.276	3019	1923

² 英語、仏語、独語でAnionあるいはNegative ionという。科学者は決して陰イオンのことを“minus ion”, 「マイナスイオン」とは呼ばない。