

11/21 基礎無機化学 第7回

2 1.3.3 パウリの排他原理とフントの規則

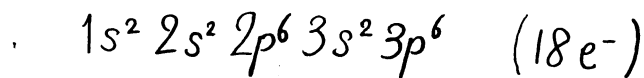
○ パウリの排他原理

同一原子中に、4つの量子数 (n, l, m_l, m_s) が全て同じである電子は2つと存在しない。

○ フントの規則

- 同じ軌道に2個の電子が入ると反発が大きくなる。
- 別々の軌道に同じスピンのもつ電子が多いほど、交換エネルギーによって安定化する。

• Ar の電子配置



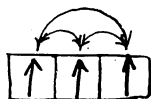
• 原子番号 元素記号 電子配置

19	K	Ar $4s^1$
20	Ca	Ar $4s^2$
21	Sc	Ar $3d^1 4s^2$
22	Ti	Ar $3d^2 4s^2$
23	V	Ar $3d^3 4s^2$
24	Cr	Ar $3d^5 4s^1$ ↙
25	Mn	Ar $3d^5 4s^2$
26	Fe	Ar $3d^6 4s^2$
27	Co	Ar $3d^7 4s^2$
28	Ni	Ar $3d^8 4s^2$
29	Cu	Ar $3d^{10} 4s^1$ ↙
30	Zn	Ar $3d^{10} 4s^2$

- 電子2つが $\uparrow\uparrow$ または $\downarrow\downarrow$ の方が、 $\uparrow\downarrow$ または $\downarrow\uparrow$ より安定。
Kだけ安定とする (交換エネルギー)

- p軌道で考えてみよう

- $3e^-$ をつめる



3組の同じスピン

↓

3Kの安定化



同じ軌道に2個の電子が入ると
反発が大きくなる。

1Kの安定化

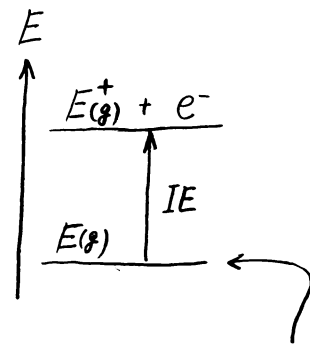
- $4e^-$



2. 元素の性質と周期性

② 2.1 イオン化エネルギー (IE) Ionization Energy (特に断らない限り 第1 IE)

- 基底状態にある気体状の原子から真空中で電子1個もとのぞいて陽イオンにするのに必要なエネルギー



○ IEと周期表

- 同一周期で右に進むと、 Z^* の増大に伴って一般にIEは大きくなる。
- 同一族で下に進むと、 Z^* は増大するが、 n が大きくなるのでIEは減少する。

最もエネルギーの高い軌道
↑
軌道のエネルギーは有効核電荷によって決まる。

IEが大きいということは、原子価軌道のエネルギーが小さい。

○ IEの大きさ



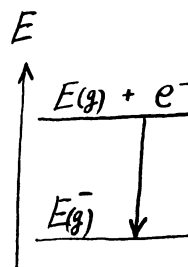
Liのみ
共有結合性化合物
を生成する

陽イオンに
なりやすい

- NaCl イオン結合性化合物
 - HCl 共有結合性化合物
- 電気陰性度による。

② 2.2 電子親和力 (EA) Electron Affinity

- 基底状態の気体原子に真空中を与え、陰イオンにするときに発生するエネルギー



- 電子が入るべき最もエネルギーの低い空軌道が低いほど EA は大きい。

← 反磁性の原子を考えている。

(常磁性はどうなる?)

- 電子が入っているかいないかに関わらず軌道のエネルギーは決まっている。

○ EA と周期表

- 同一周期で右に進むと、 Z^* の増大に伴って EA は増大する。
- 同一族で下に進むと、 n が増大して、電子を受けとる空軌道のエネルギーが高くなるため、EA は減少する。

② 2.3 電気陰性度 χ

○ 2.3.1 定義

分子中で結合に使われている電子密度をその原子の方に引きよせる能力の尺度

○ Mulliken ミリケン

$EA + IE$ が χ の尺度になる。

○ Pauling ポーリング

分子 AB の結合エネルギー E_{AB} が、

分子 AA , 分子 BB の結合エネルギー E_{AA}, E_{BB} の平均より大きいのは、

$A-B$ 結合にイオン結合性があるからと考える。

$$C \times (\chi_A - \chi_B)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}$$

② 2.3.3 電気陰性度と化合物中の結合性

	H - Cl	
χ	2.20	3.16
$\Delta\chi$	-0.96 < (1.7)	
	共有結合性が大きい	

	Na	Cl
χ	0.93	3.16
$\Delta\chi$	-2.23 > (1.7) → p.33 (2.5)式	
	イオン結合性が大きい	

$$\alpha = 1 - \exp \left\{ -\frac{1}{4} (\chi_A - \chi_B)^2 \right\}$$

↑
 $\Delta\chi$

$\alpha = 0.5$ のとき
 $\Delta\chi = 1.665$

