

原子半径 (1)

新しく加わった電子は同じ殻に入るが、有効殻電荷数は増加するので、電子は引き付けられやすくなる。



減少

表1.4
(p.33)

増大

表 1・4 原子半径 (単位 pm)

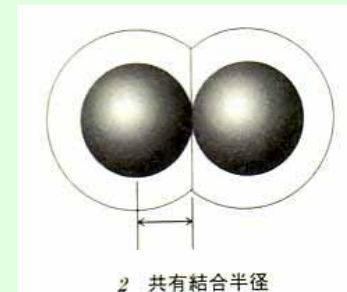
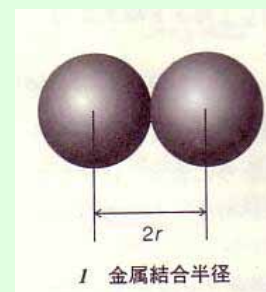
2	Li	Be										B	C	N	O	F	
	157	112										88	77	74	66	64	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	
	191	160										143	117	110	104	99	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	153	122	121	117	114
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	250	215	182	160	147	140	136	134	134	137	144	152	167	158	141	137	133
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
	272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	171	175	182		

下に行くほど、価電子は主量子数の高い軌道に、つまり広がりの大きな軌道に入るために半径は大きくなる。

$$100 \text{ pm} (= 100 \times 10^{-12} \text{ m} = 0.1 \times 10^{-9} \text{ m})$$

$$= 0.1 \text{ nm}$$

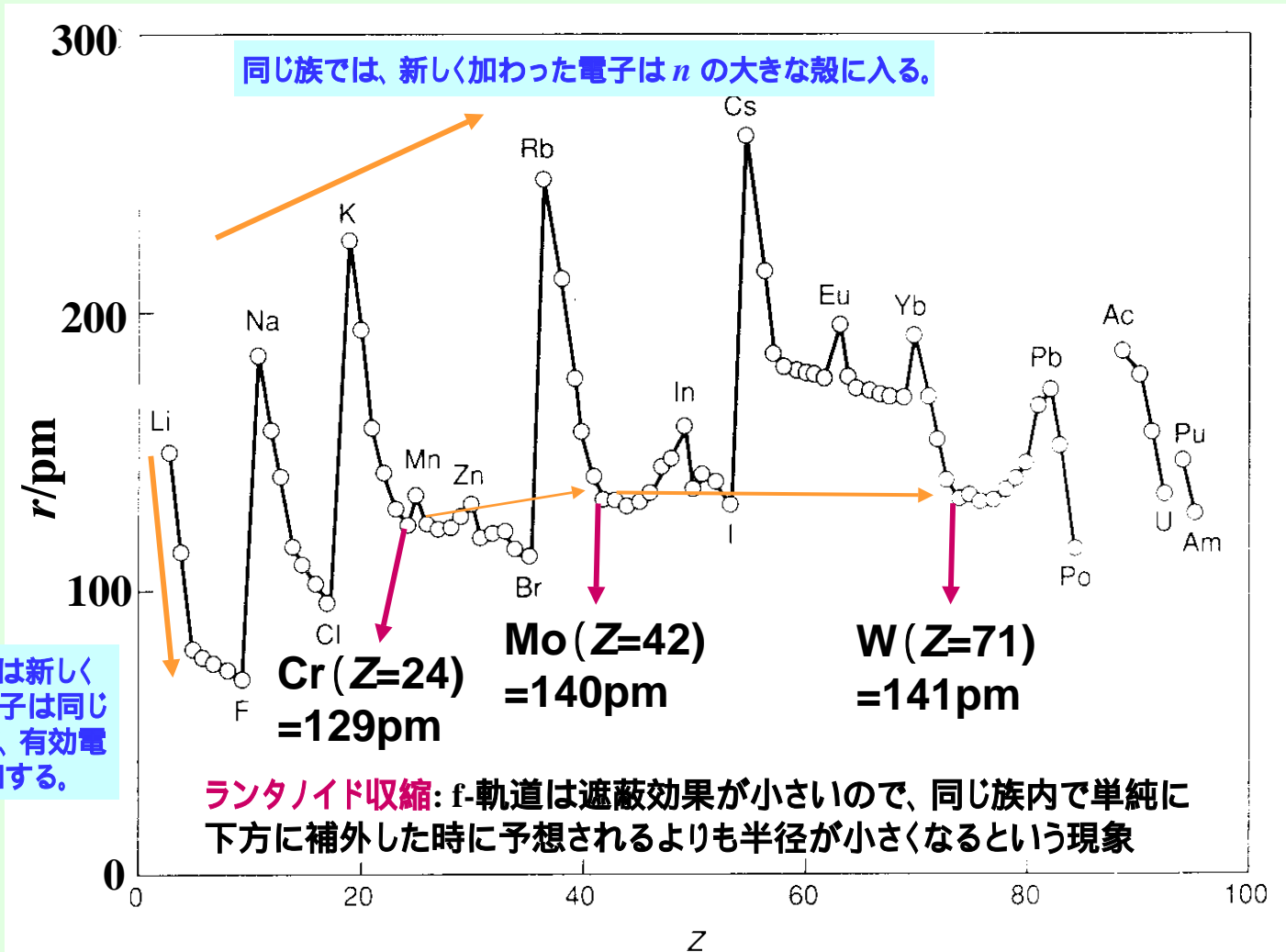
$$= 1 \text{ \AA}$$



原子半径 (2)



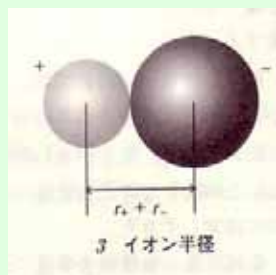
図1.24
(p.33)



イオン半径



表1.5
(p.34)



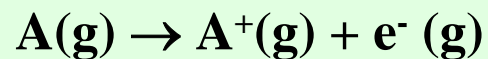
アニオンはすべて元の原子よりも大きく、
カチオンはすべて元の原子よりも小さい。

表 1・5 イオン半径 (単位 pm)

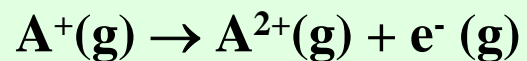
Li⁺ 59(4) 76(6)	Be²⁺ 27(4)	B³⁺ 11(4)	N³⁻ 146(4)	O²⁻ 135(2) 138(4) 140(6) 142(8)	F⁻ 129(2) 131(4) 133(6)
Na⁺ 99(4) 102(6) 118(8)	Mg²⁺ 57(4) 72(6) 89(8)	Al³⁺ 36(4) 54(6)	P³⁻ 212*	S²⁻ 184(6)	Cl⁻ 181(6)
K⁺ 138(6) 151(8) 159(10) 164(12)	Ca²⁺ 100(6) 112(8) 123(10) 134(12)	Ga³⁺ 62(6)	As³⁻ 222*	Se²⁻ 198(6)	Br⁻ 196(6)
Rb⁺ 152(6) 161(8) 172(12)	Sr²⁺ 118(6) 126(8) 144(12)	In³⁺ 80(6) 92(8)	Sn⁴⁻ 69(6)	Te²⁻ 221(6)	I⁻ 220(6)
Cs⁺ 167(6) 174(8) 188(12)	Ba²⁺ 135(6) 142(8) 161(6)	Tl³⁺ 89(6)			



イオン化エネルギー (1)



$$I_1 = E(A^+ + e^-, g) - E(A, g)$$



$$I_2 = E(A^{2+} + e^-, g) - E(A^+, g)$$

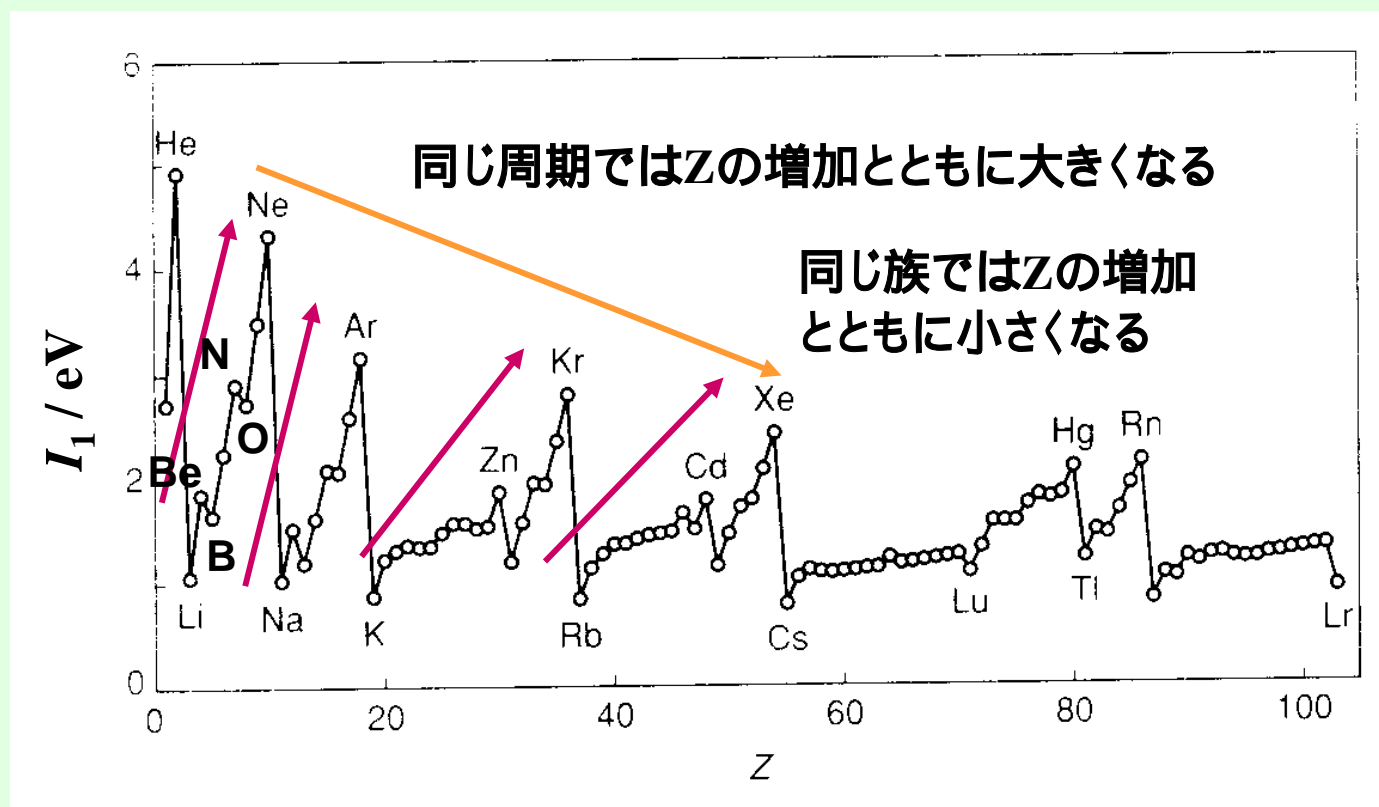


表1.6, p.36
図1.25 p.38

$$1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ mol}^{-1}$$



イオン化エネルギー (2)



単位 : 1 eV = 96.485 kJ mol⁻¹

$$I_1(H) = 13.6 \text{ eV} = 1312.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

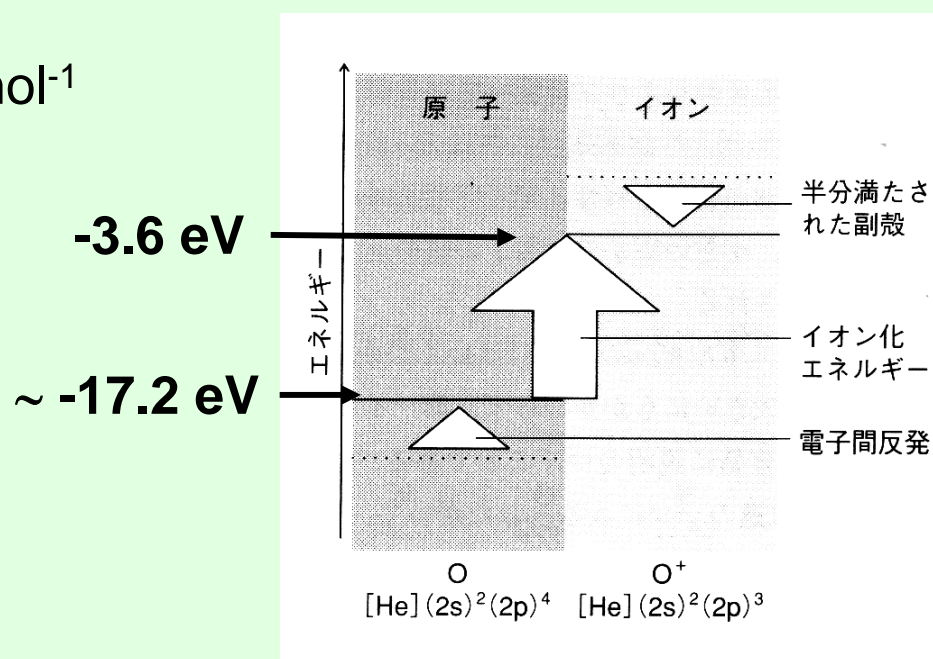
イオン化エンタルピー (ΔH : 反応の熱力学計算)

$$= I + (5/2) RT \approx I$$

2.5 kJ mol⁻¹

イオン化エネルギーは、およそそのところ基底状態の最高占有原子軌道 (HOAO) のエネルギーで決まる。しかし、この近似はイオン化した後に残った電子の空間分布があまり変わらないばあいである (クーブマンの定理)。

13.6 eV
I(O) の小さい理由



→ 例題1.7

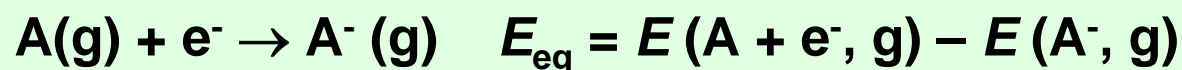
電子親和力



表1.7
(p.40)

表 1・7 主要族元素の電子親和力 (単位 eV) *

H							He
0.754							0.5* ²
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.618	<0	0.277	1.263	0.07	1.461 8.75* ¹	3.399	1.2* ²
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.548	<0	0.441	1.385	0.747	2.077 5.51* ¹	3.617	1.0* ²
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.501	+0.02* ¹	0.30	1.2	0.81	2.021	3.365	1.0* ²
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.486	+0.05* ¹	0.3	1.2	1.07	1.971	3.059	0.8* ²



電子親和力を主に決めるのは、基底状態にある原子の最低非占有原子軌道 (LUAO) である。

電子親和力が最も高いものは、周期表中でF元素の近くにある元素である。

電子が加わり閉殻もしくは半閉殻になる場合に、電子親和力は大きい。

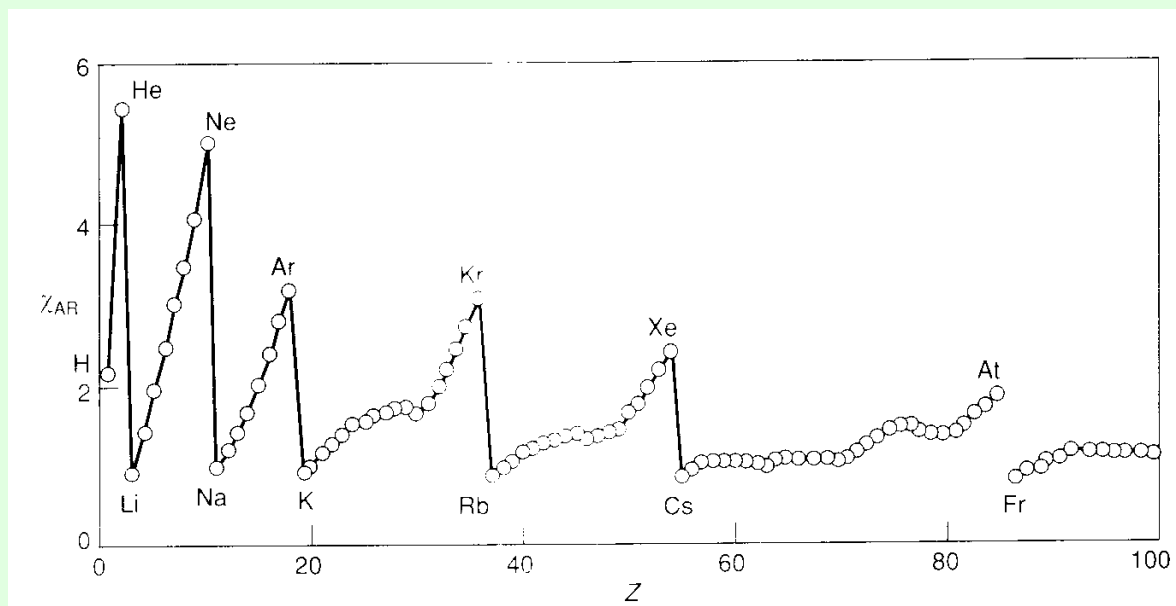
—————> 例題1.9

電気陰性度



電気陰性度 χ :

化合物中にある元素の原子が自分自身の周りに電子をひきつける力の度合い



p.42 表

Mulliken の定義: $\chi_M = (I + E_{ea}) / 2$

Pauling の定義: $|\chi_A - \chi_B| \propto \sqrt{\Delta_{AB}} = \left[\sqrt{D(AB)} - \sqrt{D(AA)D(BB)} \right]$

$$\chi_P = 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$$

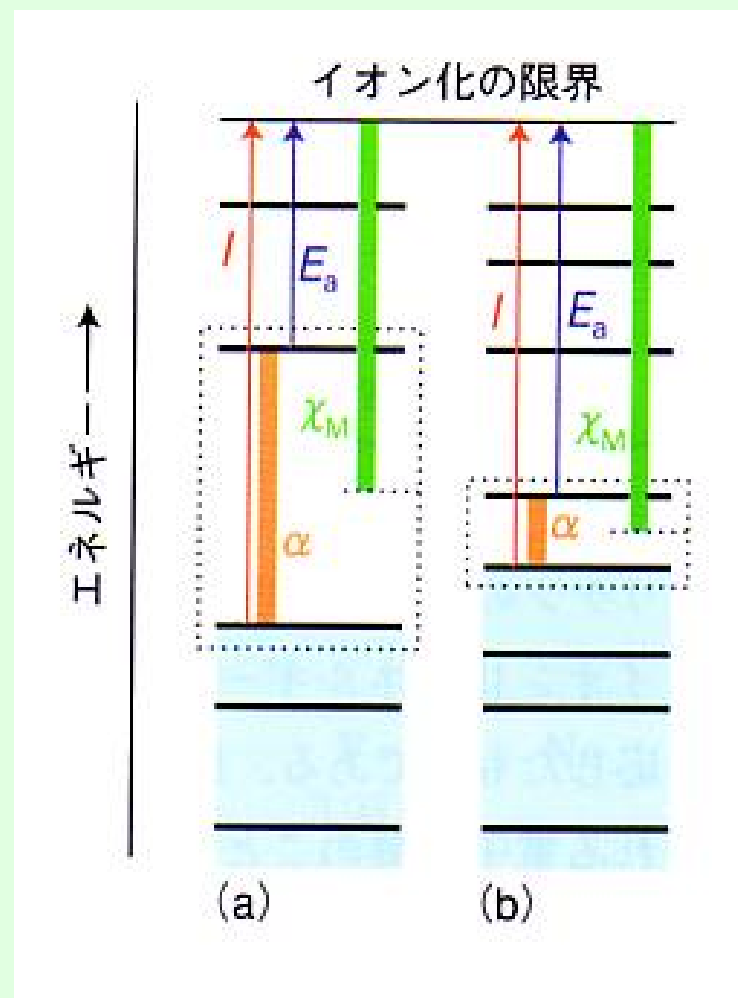
分極率



分極率 α :

原子は電場の中に置かれると変形する
(電子分布の形を変える)。その変形し
やすさを表す。

HOAOとLUAOのエネルギー差が
大きい場合は分極率 α は小さい。
一般に大きく重い原子は分極され
やすい。





Q1.7 (p.38) Q1.9 (p.41)

Q1.7 F: [He] (2s)² (2p)⁵

 Cl: [Ne] (3s)² (3p)⁵

Cl は 3p 軌道から電子が取り除かれるが、 $n (=3)$ が F 原子に比べ大きいので、より弱く原子核に引きつけられている。そのため、イオン化エネルギーは小さい。

Q1.9 C: [He] (2s)² (2p)²

 N: [He] (2s)² (2p)³

C は空の 2p 軌道に電子が入るが、N は既に電子が入っている 2p 軌道に電子が入るので、N の電子親和力は小さくなる。