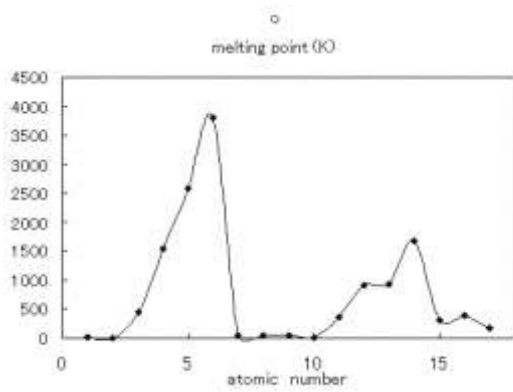
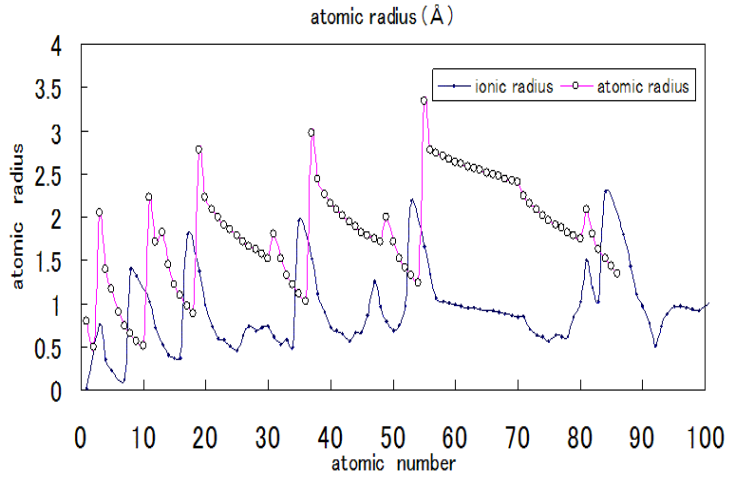
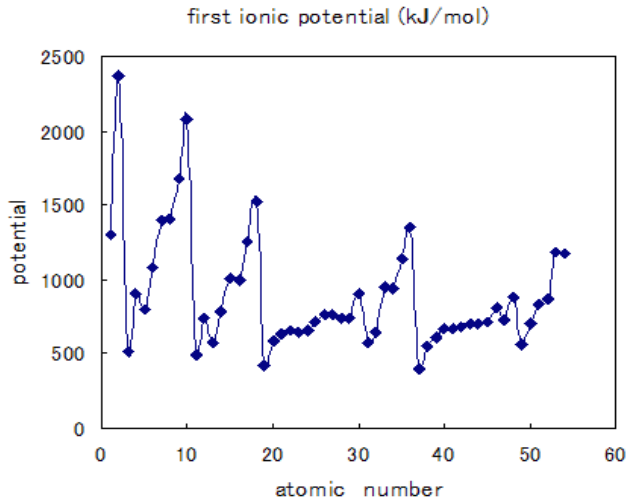
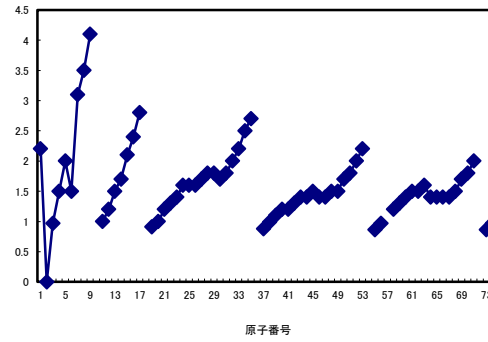




# さまざまな元素の性質と周期性



電気陰性度 Allred, Rochow の値



下記の数字 (各元素に 2 つずつ) は何を表すでしょうか。数値は目安です

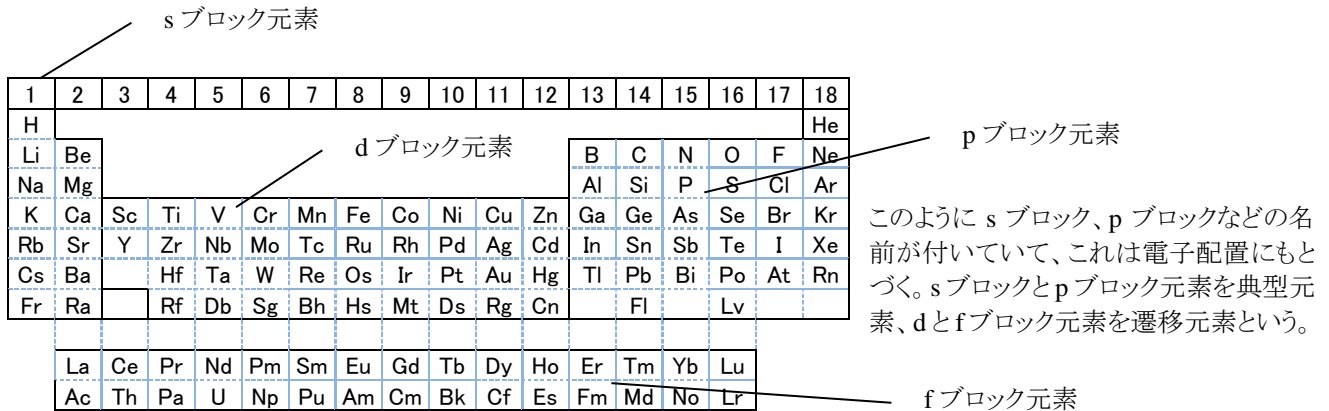
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 7.40 3E7	例えば 2E5 は $2 \times 10^5$ を表す カッコ付は化合物を表す															He 1.3 4500	
Li 44 40000	Be 330 360											B 5000 (1E6)	C 13 (1E10)	N 0.5 4E7	O 1.8 1E8	F 80 (5E6)	Ne 1500 1
Na 0.5 (2E8)	Mg 3.2 3E5											Al 1.8 1.5E6	Si 15 5E5	P 120 1.5E8	S 0.13 5E7	Cl 1.0 2E8	Ar 1.0 7E5
K 500 (5E7)	Ca 200 (1E8)	Sc 50000 0.05	Ti 55 (3E6)	V 22 7000	Cr 8.3 (1E7)	Mn 1.6 6E6	Fe 0.1 7E8	Co 90 17000	Ni 7 5E5	Cu 1.5 6E6	Zn 1.0 5E6	Ga 3000 30	Ge 660 80	As 60 (3E4)	Se 40 1600	Br 0.5 3E5	Kr 30000 8
Rb 20000	Sr 18 (1E5)	Y 600 400	Zr 15 (7E5)	Nb 70 15000	Mo 9 80000	Tc E-3	Ru 4000 0.1	Rh 30000 3	Pd 3000 24	Ag 300 10000	Cd 27 14000	In 3000 75	Sn 13 1.6E5	Sb 60 50000	Te 40 200	I 90 12000	Xe 20000 0.6
Cs 25000 (20)	Ba 44 (6E6)		Hf 600 50	Ta 90 800	W 33 50000	Re 1700 5	Os 20000 0.06	Ir 10000 3	Pt 15000 30	Au 11000 1400	Hg 9.0 8000	Tl 18 30	Pb 0.6 3E6	Bi 18 3000	Po	At	Rn

La 830 12000	Ce 2000 24000	Pr 1000 2400	Nd 2000 7000	Pm	Sm 5000 700	Eu 50000 400	Gd 4000 400	Tb 3000 10	Dy 3000 100	Ho 8000 10	Er 3000 500	Tm 12000 50	Yb 1000 50	Lu 75000 10
Ac	Th 22 (3E4)	Pa	U 45 (3E4)	Np	Pu 4E6 20	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

補足説明

プリントの図に示すような周期表は長周期型と呼ばれ、現在普通に使われるものである。縦の列を族と言ひ、横の列を周期という。たとえば、炭素は第2周期、14族の元素である。族の番号の付け方は変遷しており、以前は 1A, 2A...8, 1B, 2B...7B, 0 などと呼ばれていた。大昔の本を見るときは注意。

なお、最初の表のうち第7周期の元素などはほとんど天然には存在しない放射性的の元素である。Rf以降は微量しか得られていないもので、単体は恐らく固体と考えられている。最も近年認められたのは  ${}_{114}\text{Fl}$  フレロビウムと  ${}_{116}\text{Lv}$  リバモリウムで、2012年5月に国際機関により認定された。



資料の最初の図は単体が金属か非金属かを分類したものである。これは目安程度に見てもらいたい。なぜなら圧力や温度が変わると金属だったものが非金属になったり、逆の場合になったりするからである。例えばスズは金属とされているであろうが、低温(13℃以下)では放置すると半導体に変化する。概ね周期表の右上側の元素が非金属であることが分かる。

右の周期表は、標準状態で**気体** **液体** **固体**を分類したものである。標準状態(0℃、1atm)で、大半の元素は固体であり、気体の元素は貴ガス(希ガス)を除くとわずかであることが分かる。液体は臭素と水銀のみ。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv		
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

ドミトリ・メンデレーエフ(1834年-1907年)はロシアの化学者であり、当時知られていた60種ほどの元素を並べると周期的に似た性質の元素が来ることから、元素の周期律を発見し、周期表を提案した。当時周期表には空白の部分があり、メンデレーエフは未発見の元素があると考えた。例えばケイ素の下にあたる部分の元素がそれで、彼は表の近辺の元素の性質からその未知の元素(エカケイ素と名付けた)の原子量、密度、色、化合物の組成などを予言し、その後発見された元素(ゲルマニウム)の性質が見事に予測と一致していたというは有名な話である。

これらの元素の性質の周期性は、電子配置と密接に関係している。

電子配置

電子の軌道については次回の講義で詳しく勉強するが、ここで電子配置を簡単に復習しておこう。長岡半太郎・ボーア模型によれば、電子は原子核の周りを回っており、しかもいくつかの殻(軌道)に分かれて分布していると考えられていた。この殻は内側からK殻、L殻、M殻...と名付けられ、それぞれに入る電子数の上限値は表のようになっている。(高校時代に習ったとおり)。さらに細かくそれぞれの殻を見ていくと、K殻は1s軌道と呼ばれる軌道からできており、L殻は2sと2p軌道からできているなどということが分かったのである。2p軌道は2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>という3つの軌道からできているため、L殻には全部で4つの軌道があることになる。その他の軌道については表を見よ。これらの軌道には、最大2個の電子を収容することができるが、軌道のエネルギー(正確には軌道に入った電子のエネルギー)は異なっている。電子はエネルギーの低い軌道から順に2個ずつ入っていくのである。これが構成原理(この日本語はどうも気に入らないけど building-up principle の訳語)と呼ばれているものである。この際フントの規則(同じエネルギーの軌道が複数ある場合はまず別々の軌道にスピンの向きをそろえて入っていくこと)が適用される。

## 元素の性質の周期性と電子配置

元素単体のイオン化エネルギー、電気陰性度、融点、原子半径、イオン半径などは原子番号の順に周期的に変化することが分かる。

	s	p	d	f	軌道の数	収容可能電子数
K 殻	1s × 1				1	2
L 殻	2s × 1	2p × 3			4	8
M 殻	3s × 1	3p × 3	3d × 5		9	18
N 殻	4s × 1	4p × 3	4d × 5	4f × 7	16	32

例えば第2周期元素(Li-Ne)の第一イオン化エネルギー(1つの電子を原子から取り除いて陽イオンにするために必要なエネルギー)が原子番号と共に増大していくのは、それらの元素の最外殻の電子数が1→8に増大していくことと関係している。負の荷電を持った電子は正の荷電を持った原子核に静電気力によって引きつけられている。イオン化エネルギーは電子を原子核から引き離すのに必要なエネルギーであるから、原子核に強く電子が引きつけられているほどそれは大きくなると考えられる。原子番号が大きいほど、原子核の正電荷は大きくなり、電子が原子核に引き寄せられる力は大きくなると考えられるだろう。そのためにイオン化エネルギーは大きくなっていく。ただし、今述べたことは同一周期内の原子に限られる。例えば第3周期元素のナトリウムになると、陽イオンになるときに引き抜かれるべき電子は第2周期元素の場合の最外殻(L殻)よりも外側のM殻に存在する。M殻から見ると、原子核はL殻の電子によって覆い隠された格好になっていて(遮へいされているという)、L殻上の電子に比べるとM殻上の電子は原子核に引きつけられる力がはるかに弱くなっている。そこで、ナトリウムの第一イオン化エネルギーは小さくなるのである。このように外側の殻に存在する電子に対する原子核の正の荷電の影響は、内側の殻の電子に比べると小さくなっているため、これを考慮してそれぞれの電子が感じる原子核の電荷を見積もったのが有効核電荷と呼ばれるものである。外側の殻上の電子から見た原子核の有効殻電荷は、実際の殻電荷(=原子番号)よりはずっと小さくなっている。ホウ素や酸素のところでイオン化エネルギーが少し変則的に変化していることも有効核電荷の考え方で説明できる。

原子半径についても、おおざっぱに考えると電子と原子核の引き合いが強いほど原子の大きさが小さくなると思われるので、同周期内では原子番号と共に原子半径は小さくなるのが理解できる。

なお、電子親和力は元素が電子を1つ受け取る時に放出するエネルギーであり、陰イオンになりやすい元素はこれが正の大きな値となる。本によってはこの電子を受け取る反応の際のエンタルピー変化を電子付着エンタルピーなどと呼んでおり、これは電子親和力の値の符号を逆にした値となる。電子親和力は下の表に示す。おおざっぱには周期表の右側の元素ほど大きいと考えられる。

電子親和力の値

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	m	12	13	14	15	16	17	18
0.75																	-0.5
0.62	<0											0.28	1.3	-0.1	1.5	3.4	-1.2
0.55	<0											0.44	1.4	0.75	2.1	3.8	-1.0
0.50	0.02	So	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	0.30	1.2	0.81	2.0	3.4	-1.0
0.49	0.05	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	1.5	1.7	1.8	2.0	2.2	-0.8

電気陰性度は原子が電子を引きつけようとする力の尺度を表したもので、本来はかなり定性的なものである。イオン化エネルギーが大きいと陽イオンになりにくく(電子を放出しにくく)、また、電子親和力が大きいほど電子を受け取りやすい。よってこれら二つのエネルギーはいずれも大きいほど電気陰性度の大きな元素と考えることができる。従って、周期表の右端の元素は電気陰性度が大きくなる。電気陰性度の大きな元素は電子を獲得して陰イオンになりやすく、逆に電気陰性度の小さな元素は、電子を放出して陽イオンになりやすい。

AllredとRochowによる電気陰性度の値

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2.2																	He
0.97	1.5											2.0	1.5	3.1	3.5	4.1	Ne
1.0	1.2											1.5	1.7	2.1	2.4	2.8	Ar
0.91	1.0	1.2	1.3	1.4	1.6	1.6	1.6	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	2.0	2.2	2.5	2.7	Kr
0.88	0.99	1.1	1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.7	1.8	2.0	2.2	Xe
0.86	0.97		1.2	1.3	1.4	1.5	1.5	1.6	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.7	1.8	2.0	Rn
0.86	0.97		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

電気陰性度の概念は今後化学を学ぶ上で非常に重要である。化学結合の種類や、反応のタイプを予測する際に非常に役に立つ。例えば、電気陰性度の差の大きな2つの元素が結合する場合はイオン結合になりやすく、そうでない場合は共有結合になりやすい等である。

電気陰性度の決定方法はさまざまな方法が提唱されてきた。表には **Allred** と **Rochow** の数値を示した。

2 ページ目の最後の表は、各元素単体の価格と、世界の生産量を示したものである。価格は 99.5%純度の単体について kgあたりの US\$価格 (1984)。(Elsevier's periodic table of elements より。メチャクチャデータは古いので目安だと思ってください。特に貴金属の価格は景気に左右される。たとえばリーマンショック後 Rh の価格は 1/3 になった。) 生産量はおおむね 90 年代のデータで、1 年間の元素単体換算でのトン単位の量である。(J. Emsley, "The elements. 3<sup>rd</sup> Ed." Clarendon press, 1998) カッコ付きの数値は単体でなく原料化合物の値なので、参考までに見てください。これらの値はアカデミックな観点からはどうでもいいように思うかもしれないが、研究上はある意味きわめて重要である。

#### 問題

1. いくつかの原子の電子配置を書いてみよ。  $1s^2 2s^2 2p^n$  のように
2. 周期表において s、p、d、f ブロック元素とは何か？ 周期と族とは？
3. イオン化エネルギーや原子半径は周期表でどちらが大きいのか。それはなぜか。
4. 電子親和力、電気陰性度の定義は？