

原子の電子配置

原子は中心に原子核があり、その周りを電子が回っている。ここで原子は電氣的に中性であることより、原子核の中の陽子数と原子中の電子数は等しくなっている。

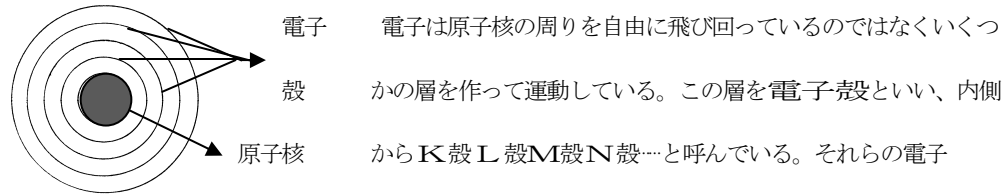
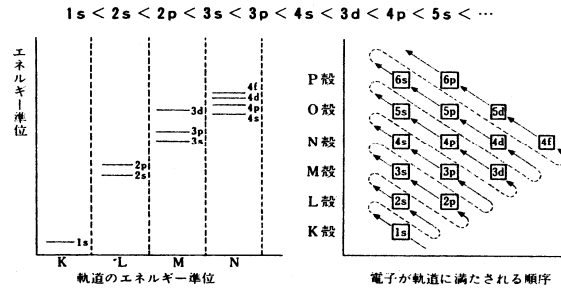


図1：原子の構造

電子は原子核の周りを自由に飛び回っているのではなくいくつかの層を作って運動している。この層を電子殻といい、内側からK殻L殻M殻N殻…と呼んでいる。それらの電子殻もs、p、d、fと名のついた軌道に分かれている。

電子殻	K殻(n=1)	L殻(n=2)	M殻(n=3)	N殻(n=4)
副殻の種類と軌道	副殻 軌道数 1s □	副殻 軌道数 2s □ 2p □□□	副殻 軌道数 3s □ 3p □□□ 3d □□□□	副殻 軌道数 4s □ 4p □□□ 4d □□□□ 4f □□□□□
軌道の総数	1	4 (=1+3)	9 (=1+3+5)	16 (=1+3+5+7)
収容しうる電子の最大数	$2(=2 \times 1^2)$	$8(=2 \times 2^2)$	$18(=2 \times 3^2)$	$32(=2 \times 4^2)$

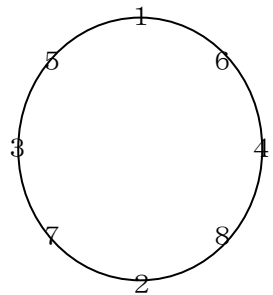


ここで内側からn番目の電子殻に収容できる電子数は $2n^2$ である。

※また電子は次の原則に従って、エネルギー準位の低い軌道から順番に収容される。

- ① 同じ軌道（副殻）には電子が2個まで収容される…パウリの原理
 - ② 複数の軌道が存在するとき電子は、まず別々の軌道に1個ずつ収容される…フントの原理
- ⇒従ってK、Caの2原子についてはM殻のp軌道までの18個はうちから順に収容されるが、次に電子が入るのはM殻のd軌道ではなくエネルギー準位の低いN殻のs軌道となる。

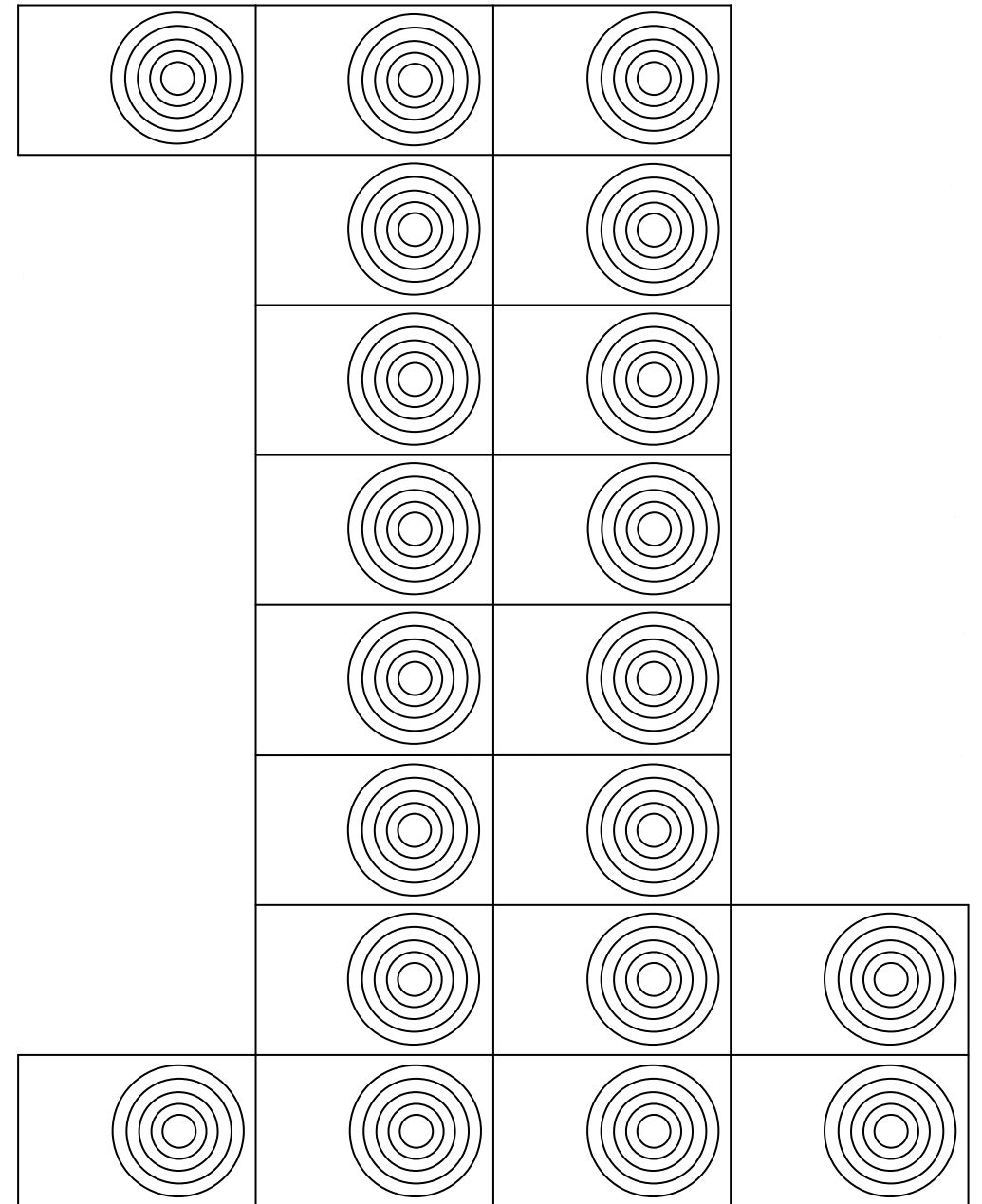
電子配置の書き方



K殻は電子が2個までしか入ることができないので1→2（または3→4）の順に黒丸で電子を記入していく。L殻から後の殻は8個まで入れるので始めの4個までは1→2→3→4（または3→4→1→2）の順で記入し、残りの4個は5～8の4ヵ所に入れていく（5～8の順序は気にしなくてよい）

※ M殻は18個まで電子を収容できるが、上で述べたようにN殻のs軌道が割り込んでくるので電子配置では8個埋めたら9個目は書かず、N殻に次の電子を書くこと。→K・Caは注意

原子の電子配置



元素名	原子			
	H	He	Li	Be
水素	1_1H	2_2He	3_3Li	4_4Be
ヘリウム				
リチウム				
ベリリウム				
ホウ素				
炭素				
窒素				
酸素				
フッ素				
ネオン				
ナトリウム				
マグネシウム				
アルミニウム				
ケイ素				
リン				
硫黄				
塩素				
アルゴン				
カリウム				
カルシウム				

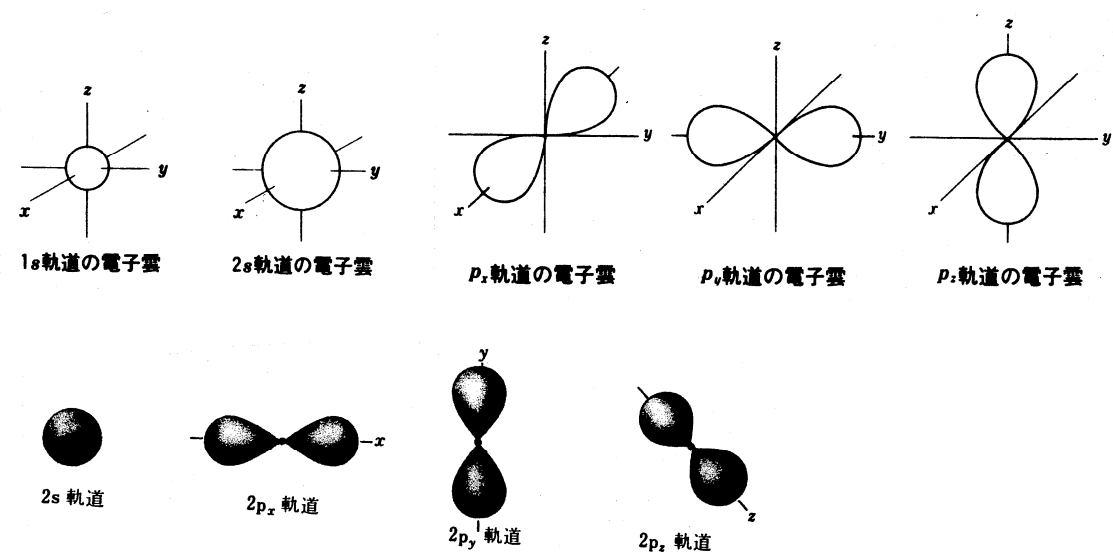
電子殻と軌道

電子殻は内側からK殻、L殻、M殻、N殻…というように複数に分かれているが、それぞれの電子殻は最大で2、8、18、32…個つまり内側からn番目の電子殻には $2n^2$ 個の電子が入ることができる。

それぞれの電子殻はs、p、d、f…という軌道(副殻、オービタル)に分かれている。ここでそれぞれの軌道の数は $s=1$ 、 $p=3$ 、 $d=5$ 、 $f=7$ …となっており、1つの軌道には電子が2つまで入ることができる。また、電子はエネルギー準位の低い軌道から順に埋まっていく。(①参照)

・不確定性原理と電子雲

電子のような極めて微小な粒子が原子核の周りを非常に速い速度でまわっているため、ある瞬間における電子の位置を正確に決めることはできない(厳密に言うと位置と時間を同時に決めることができない)。このことをハイゼンベルグの不確定性原理という。従って電子の存在する点を特定することができず、ある位置に存在する確率しか分からない。その存在確率を濃淡で表したものが電子雲である。



図のように、s軌道は球状であり、p軌道は砂時計のような形の軌道がx軸、y軸、z軸の3方向で存在する。

ここで(共有結合でできる)分子の形状を考えるのに、どの軌道に電子が存在するかを考えるのが重要になるが、ここで電子は図のような軌道の形状そのまま存在するのではなく、結合に特有の様々な混成軌道と呼ばれる状態を形成し安定化することによって結合を形成している。

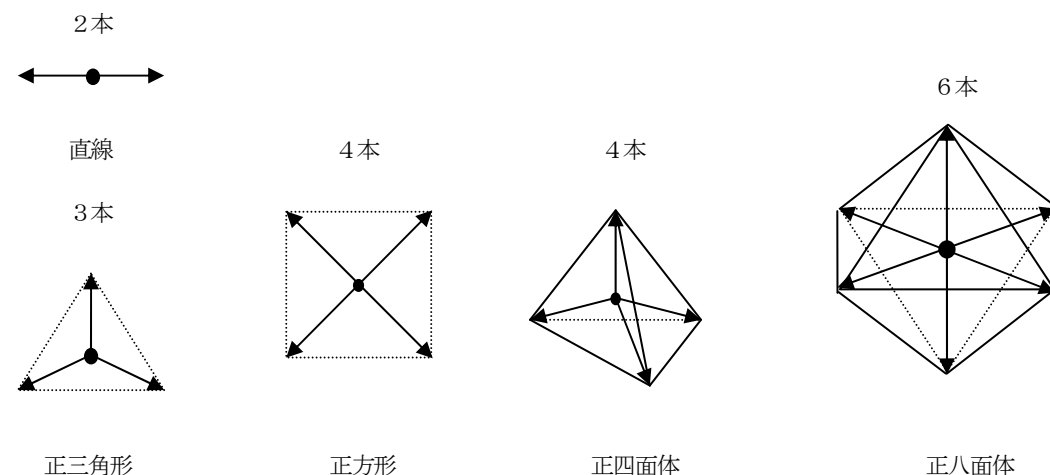
・安定化する形状

2本の同じロープをつなぎ、同じ力で引っ張り合うとする。このとき力がつりあっていれば、ロープは直線状になっているはずである。これはベクトル(大きさと向きを持ったもの)を用いて表現すると、ベクトル和が0になっているということである。

次に先ほどのつりあった状態のロープの結び目に、さらにもう一本同じロープを結びつけ合計で3本にして、同様に同じ力で引っ張り合いを行い、力がつりあった状態を考える。このとき3本のロープは正三角形を形成する。

さらにもう一本ロープを増やし、4本で同様の操作を行うと、力のつりあった状態として、正方形と正四面体の2つの形状が考えられる。

以下にベクトル和が0の形状を挙げる。(No. 23参照)

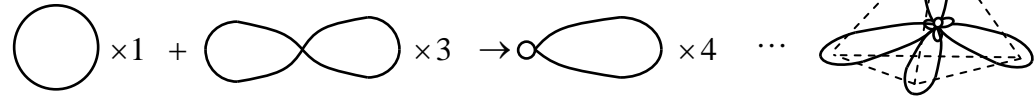


ここでもう少し、電子軌道や電子雲と関連させて説明をすると、まず一つの軌道を→で表すことにすると、電子の存在する確率は→の部分が高くなる。従って基本的には←この位置に電子(e^-)が存在すると考え、電子どうしは電荷が共に負であるので、反発力が働き、2本の軌道の場合直線状になるのが最も反発している、つまり最も安定な形状となる。ここで軌道が4つの場合について考えてみると、上の図で見たように正方形と正四面体という2つのパターンの形状が考えられるが、この2つを比較してみると、矢印の頂点の位置は正四面体のほうが正方形より離れている。つまり正四面体の構造のほうが安定であるということが分かり、この形状で分子を作ることとなる。(6本のときの正六角形と正八面体についても同様に考えればよい)

混成軌道①

実際には混成軌道は多くの種類が存在するが、ここでは高校のレベルで扱うことのできる1つのs軌道と3つのp軌道の組み合わせによるsp³、sp²、spの3種の混成軌道を見ることにする。

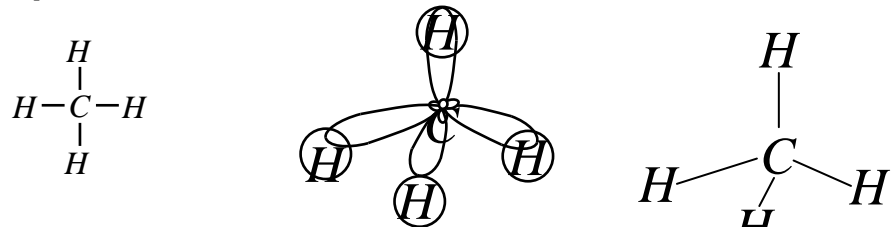
① sp³混成軌道…全て単結合のとき⇒分子は立体的



例) メタン CH₄

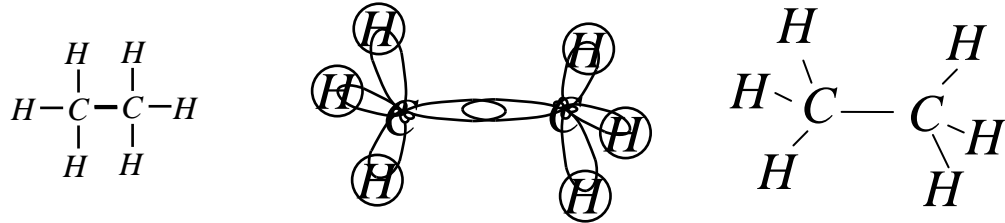
正四面体

Cはsp³混成軌道でHは1s軌道に1つの電子しか持っていないので球状である。



エタン C₂H₆

CとC混成軌道が重なり、残り6か所にHが結合。



混成軌道どうし、又は混成軌道とs軌道の結合をσ結合といい、単結合は全てこのσ結合からできている。

<σ結合の特徴>

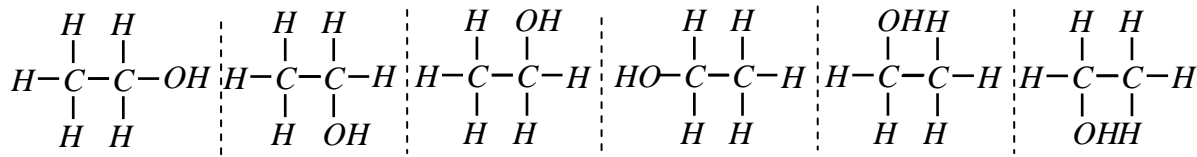
① 結合力が強い⇒結合エネルギーが大きい。

② 回転可能である。

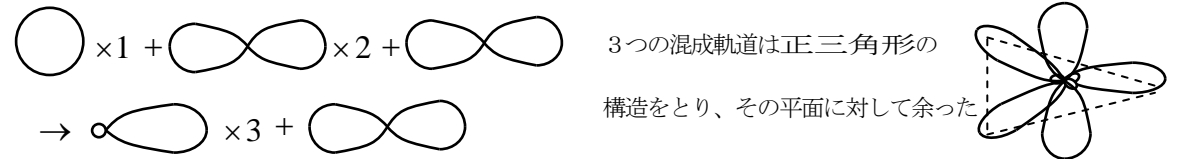
メタンでは ここが回転できるが、球が回転しても形状は変化しない。

エタンでは C-C結合が回転することにより、3つのC-H結合が回転する。∴3つのC-H結合は区別できず、同じものとして考える。

また右の3つの結合と、左の3つの結合も分子を裏返すと区別できないので、以下の6つは全て同じ。



② sp²混成軌道…二重結合を一つ持つ場合⇒分子は平面的



p軌道が垂直に存在する。

例) エチレン C₂H₄

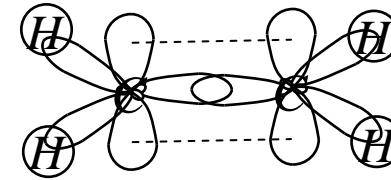
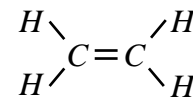


図1

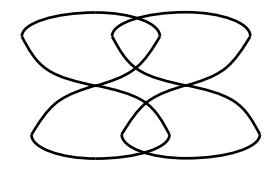


図2

ここでC=C二重結合のうち1本はσ結合で、もう1本はp軌道の重なりによる結合になっている。このp軌道の重なりは図1では点線でつながっているように表現しているが、実際はp軌道というのは横に平べったい形をしているので、図2のように軌道どうしが2か所で重なり合っている。このようなp軌道どうしの結合をπ結合という。二重結合はσ結合1個とπ結合1個、三重結合はσ結合1個とπ結合2個からできている。

<π結合の特徴>

① 結合力が弱い⇒結合エネルギーが小さい⇒多重結合は基本的に反応性が高い。

② 2か所で軌道が重なっているので回転不可能。

例えば右の図3のようにエタンのHの代わりに2か所だけAという物質が結合しているとする。ここでAの位置は左右のCに1個ずつ結合していれば3つの結合のどこであっても区別できず同じ物質となる。

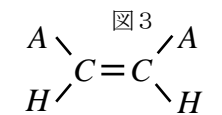
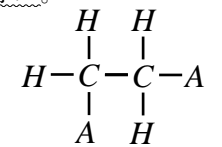


図4…シス型

ここでエチレンの2か所のHの代わりにAが結合することを考えてみると、C=Cが回転不可能なため、図4と図5の2つの物質は別のもので区別する。(但し名前は基本的に同じである)

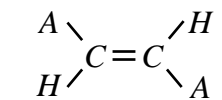
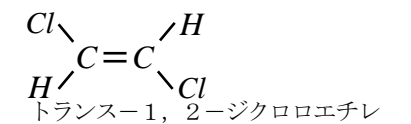


図5…トランス型

ここでこの2つの物質のような関係のものを幾何異性体といい、二重結合に対し、同じほうに結合しているものをシス型、反対に結合しているものをトランス型といい、物質の名前の前にシスー、トランスーをつけて区別する。

例) C₂H₂Cl₂ シスー1, 2-ジクロロエチレン



トランスー1, 2-ジクロロエチレン

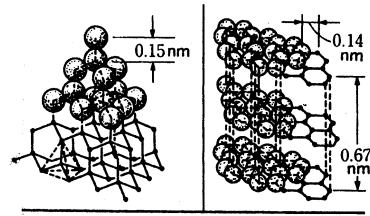
混成軌道②

・ s p²混成軌道による特徴的な化合物

① C (炭素) の同素体…黒鉛とダイヤモンドの性質の違い

ダイヤモンドは s p³混成軌道、黒鉛は s p²混成軌道で結合を形成しており、次の2点の性質の違いが重要となる

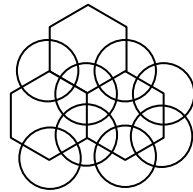
- なる
- ①ダイヤモンドは硬く、黒鉛は軟らかい。 →硬さの違い
 - ②ダイヤモンドは電気を通さないが、黒鉛は電気を通す。 →電気伝導性の違い



ダイヤモンド 黒鉛

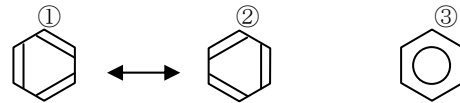
ダイヤモンドは図のように s p³混成による正四面体の構造が立体的につながっており、全ての原子が共有結合 (σ結合) により結合しているので非常に硬い。また4つの価電子がσ結合で固定されているので電気伝導性を示さない。

次に黒鉛は図のような層状の構造をしており、一つの層の中では s p²混成により結合しているので層そのものは非常に硬いが、層と層はファンデルワールス力によって結合しているので、はがれやすく、黒鉛の性質としては軟らかい。次に一つの層を真上から見たものが右の図であるが、s p²混成なのでCどうしは平面的に正六角形の連なった構造 (ハニカム構造) をしている。ここでそれぞれ p 軌道に電子が1つ残っているが、これが特定の p 軌道だけπ結合をするのではなく、層内全体で結合しており、そのため電子は位置を固定されず、金属の自由電子のように動き回れるので電気伝導性を示す。

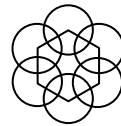


② ベンゼン (環) C₆H₆

ベンゼン環は①、②のように表されることが多い。ところ

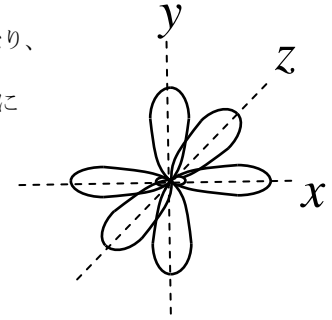
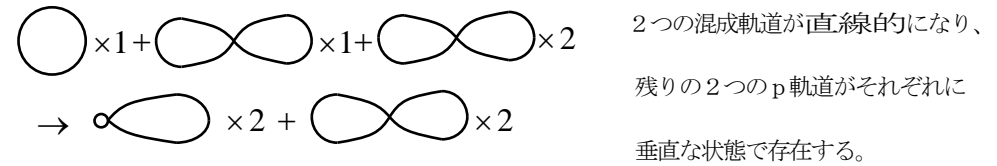


が、①、②の表現というのは誤解を招く可能性があるので、注意しなければならない。どういうことかという、単結合と二重結合が交互に書かれているため、実際にそのような結合をしているかに思いがちであるが、実際にはそうではなく、右の図のようにまず6個のCがσ結合しており、さらに余った p 軌道が全てつながりπ結合を形成している。従って、二重結合の位置は固定されておらず、6個の軌道のつながりに6個の電子 (結合3個分) が存在している。このような電子の位置が固定されていない状況を非局在化といい、非局在化することによってベンゼン環は安定化している。

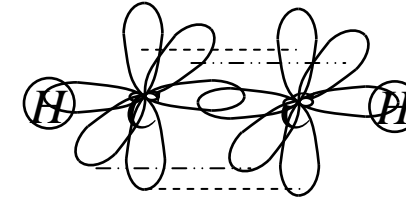
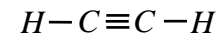


また、全体的に結合していることを表すために③の表現も用いられる。

③ s p混成軌道…三重結合を1つ、または二重結合を2つもつ場合⇒分子は直線的



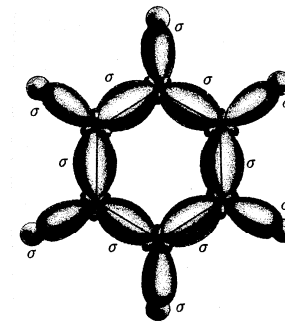
例) アセチレン C₂H₂



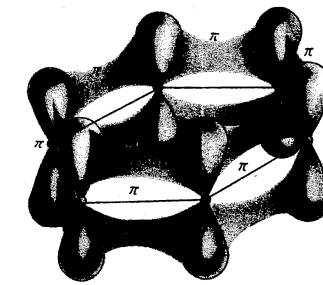
C≡Cは1つのσ結合と2つのπ結合からできている。(4原子は一直線上に存在する)

例) CO₂ C=Oが2つなので s p混成軌道となり分子は直線状となる

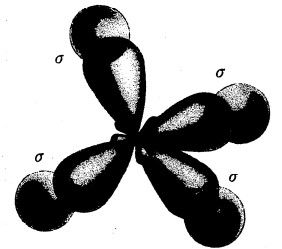
混成軌道参考図



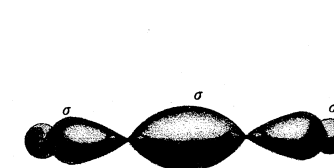
上から見た図(σ結合のみを示す)



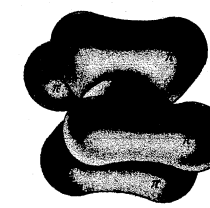
ベンゼンの炭素原子の p 軌道の相互作用 (π結合)



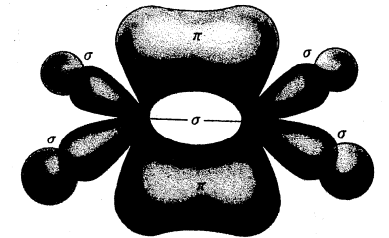
メタン



アセチレンのσ結合



炭素原子間のπ結合



エチレン