

2120 : 原子の電子配置と化学結合

(化学結合の古典的な考え方です)

キーポイント：自由エネルギー；化学結合とオクテット則；八隅子；イオン化エネルギー；非共有電子対；Lewis 構造；結合電子対；昇位

[自由エネルギー]

物質の持つすべての種類のエネルギー（ただし、化学では相対性理論での質量によるエネルギー ($E=mc^2$) は除く) の総和を**自由エネルギー (free energy)** といい、自然現象（化学結合など化学現象もその一つ）は自由エネルギーが減少する（低くなる）方向に進みます。自由エネルギーの詳細は、第 3 部で説明しますが、電子エネルギーは自由エネルギーの主要部分です。

化学結合 (chemical bond) を自由エネルギーの観点からみると、原子 A, B が化学結合して分子 A-B が生成する変化（これは化学反応）では、“分子 A-B の持つ自由エネルギーが原子 A, B それぞれの持つ自由エネルギーの和より低い”ということになります。

[オクテット則]

上に述べたことは原則ですが、歴史的に**オクテット則 (octet rule)** という考え方があります。1916年にルイス (G. N. Lewis, 1875-1946, アメリカ) は最外殻の電子数が水素を除き 8 個となるような電子配置が安定であり、そのような形になるように原子同士が結合するという説を唱えました(なお、水素原子の場合は 2 個の電子配置となるととき安定となります)。オクテットをエネルギーの観点から検証しましょう。

表 1. 主な元素の第 1 イオン化エネルギー (kJ/mol) (Wikipedia より引用)

H							He
1312							2372
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
520	900	801	1087	1402	1314	1681	2081
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
496	738	578	787	1012	1000	1251	1521
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
419	590	579	762	947	941	1140	1351
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
403	550	558	709	834	869	1008	1170

[希ガス原子の電子配置と化学結合]

原子から電子を取り出す（原子 M として、 $M \rightarrow M^+ + e$ の反応）ときに必要なエネルギー

一を原子の**イオン化エネルギー (ionization energy)** といいます。正確にいうと**第1イオン化エネルギー**といいます (ちなみに $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$ は第2イオン化エネルギーといいます)。表1に、周期律表の元素に第1イオン化エネルギーを示します。

周期律とイオン化エネルギーの関係をみると、一般に、同じ電子殻なら右に行くほどおおきくなります。これは、原子番号が多くなると、原子核の陽子数が増え、電子を引き留める力が強くなることによります (逆転がみられるところがあります。これは、電子の配置の仕方に由来します)。

また、列でいうと主量子数が大きくなるほどイオン化エネルギーは少なくなります。これは、主量子数が大きくなると、イオン化される電子の位置が原子核より遠くなるためです。

周期律表の0族の元素 (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) の最外殻の電子配置は ns^2np^6 の形をして、これらの8個電子配置 (Heは s^2 , Neは $2s^22p^6$, Arは $3s^23p^6 \dots$) は特徴的に安定であるということがわかります (その理由はよくわかりません)。この8個の電子を**八隅子 (はちぐうし: octet)** とよびます。この事実をふまえると、Li, Naなどは電子を放出し Li^+ , Na^+ となりやすい理由がわかります。また F, Clなどは電子1個を受け取りそれぞれ Ne, Arの電子配置を持つ F, Clとなりやすくなるのが理解できます。

化学結合は、希ガス型電子配置となるように生成するというのがオクテット則です。 例えば水素原子をみましょう。H原子の電子配置は $1s^1$ で、 $H\cdot$ のように表します (“ \cdot ” は1個の価電子を表し、**非共有電子 (unpaired electron)** とよびます)。2つの $H\cdot$ が合わさると、 $H:H$ の形の化合物 (H_2) を作ります。2つの電子を、2つの原子の $1s$ 軌道で共有することで、2つのHがあたかも Heの電子配置をとるので安定化する (したがってHとHが結合する)。なお、電子を “ \cdot ” で表す表現方法を **Lewis構造 (Lewis structure)** とよびます。

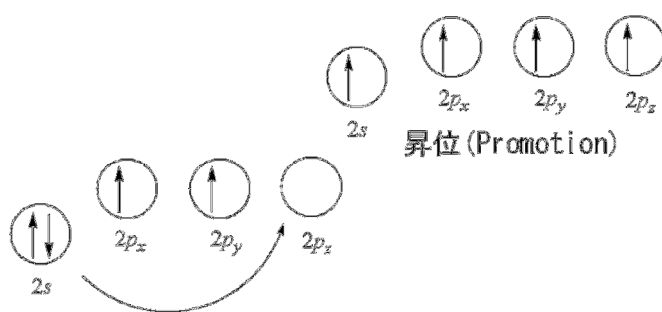


図1. 炭素原子の昇位。エネルギーの低い状態である $2s$ 軌道にある電子が高い状態である $2p$ 軌道に移るので、エネルギーが供給されなければこの現象はおこらない。このエネルギーの供給は化学結合によって補われる。

$H:H$ では、一方の原子からは “ $H:$ ”, 他方の原子も “ $:H$ ” となり、希ガス (He) の電子配置となります。電子のペア “ $:$ ” が2つの原子に共有されるので、**共有結合 (covalent**

bond) とよびます。この電子のペアを**結合電子対 (bonding (electron) pair)** といいます。

炭素原子の電子配置は、原子状態では $1s^2 2s^2 2p^2$ ですが、化学結合するときには $1s^2 2s^1 2p^3$ となります (この変化を**昇位 (promotion)** といいます)。つまり $2s$ に入る 2 つの電子の一つが空の $2p$ 軌道に励起され、4 個の“孤立した”電子を持つ炭素原子になります。

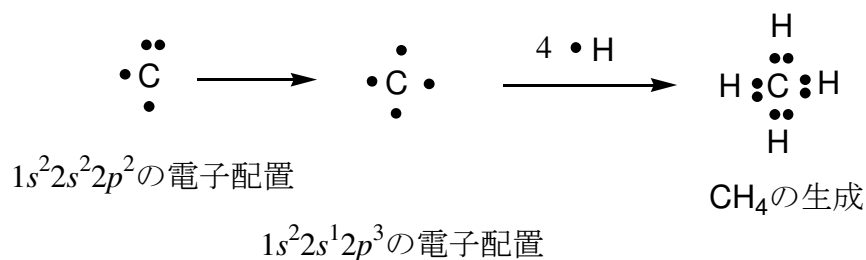


図2. 炭素原子の昇位の Lewis 構造式による表現.

昇位した炭素原子に 4 個の $\text{H}\cdot$ が結合するとメタン分子となり、Lewis 構造式では図 2 のように表されます。電子を共有することで、水素原子は K 殻に 2 個、炭素原子は L 殻に 8 個の電子が入るとみることができます。なお、昇位に必要なエネルギーは化学結合で発生するエネルギーで補われます。