

イオン化ポテンシャルと電子親和力 (ionization potential and electron affinity)

気相 (g) 中にある中性原子 $M(g)$ から、 $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-(g)$ のように電子 (e^-) を取り除くのに必要なエネルギーをイオン化ポテンシャル (I_p) という。電子 1 個を除去するのに必要なエネルギーを第一イオン化ポテンシャルといい、2 個、3 個と除去するに従いエネルギー値は高くなり、それぞれ第二、第三イオン化ポテンシャルという。

電子親和力とは、気相中にある中性原子 ($M(g)$) が、 $M(g) + e^-(g) \rightarrow M^-(g)$ のように電子 e^- と結合してイオン化される場合に、放出されるエネルギーをいう。

いくつかの原子の第一イオン化ポテンシャルと電子親和力の値を表に示す。

原子	イオン化ポテンシャル / ev	電子親和力 / ev
H	13.595	0.747
Li	5.39	0.54
C	11.26	1.25
N	14.54	-0.1
O	13.61	1.47
F	17.42	3.45
P	11.0	0.7
S	10.36	2.07
I	10.45	3.06
Cs	3.89	—
Cl	13.01	3.61

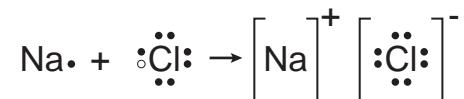
ある一組の原子対 (X, Y) の間で電子の授受が行われたとき、 $I_p(X) - |A(Y)|$ の値が、 X^+ と Y^- の間のクーロンポテンシャルの値よりも小さい場合には安定なイオン結合が形成される。分子間で電子の授受が起こる場合は、電荷移動相互作用とよばれ、電荷移動 (分子) 錯体が形成される。

(丸山有成)

イオン結合 (ionic bond)

2 つまたはそれ以上の原子間の結合の 1 つで、共有結合と並んで強い結合である。一方の原子が 1 つ以上の電子を放出して陽イオン、他方の原子が電子を受容して陰イオンとなり、互いの静電気 (クーロン) 力により結合する。アルカリ金属原子の Na を例にとると、電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ で表されるが、最外殻の 3s 電子 1 個を放出して +1 価の陽イオンになると、ネオンと同じ安定な希ガス配置となる。一方、ハロゲン原子の塩素 Cl では $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ の電子配置を持つので、電子 1 個を受け取り 3p 軌道に収容することにより -1 価のイオンになって、3p 軌道が 6 個の電子で満たされて同じく安定な希ガスのアルゴンの電子配置となる。図のように +1 価に帯電した Na イオンと、-1 価に帯電した Cl イオンは互いに静電気力による結合を形成し、この結合をイオン結合と呼ぶ。NaCl の蒸気は Na^+ と Cl^- の 2 原子分子からなる。また塩化ナトリウム (NaCl) 結晶では、多数の Na^+ イオンと Cl^- イオンが正負イオン間に働く静電気力によって凝集し、規則正しい 3 次元配列を形成している。

共有結合においては、結合に関係する電子が一方の原子に偏在することはないのに対し、イオン結合では電子が強く負イオンに偏在する傾向が強い。このため固体では電気伝導度は低い。一般に電気陰性度の差の大きい原子間の結合はイオン結合となることが多い。



ナトリウム (Na) と塩素 (Cl) 原子間のイオン結合

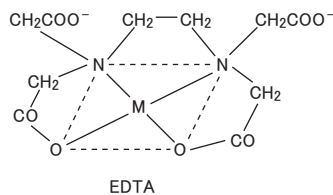
Na は黒丸で示した 3s 電子を放出して +1 価となり、Cl は白丸と黒丸の対で示した半分空いた 3p 軌道に電子を収容することによって -1 価となり、互いの静電気力で結合を作る。

(木島 剛)

キレート化合物 (chelate compound)

錯体のうち、1個の中心金属原子に1個の配位子中の2個以上の原子が結合し、環状構造になる場合、その配位化合物をキレート化合物とよぶ。「キレート」とはギリシャ語で「蟹のハサミ」という意味で、蟹が両方のハサミで金属カチオンを捕捉するイメージからこうよばれるようになった。キレート環を持つ錯体は1つの孤立電子対で配位する単座配位子による錯体よりも安定である。これをキレート効果という。キレート剤には、有機ポリアミン、ポリカルボン酸、アミノ酸、 β -ジケトンなどがある。

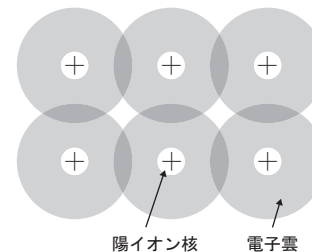
エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) は極めて安定な錯体を形成する。また、EDTA は高い陰電荷を持つのでアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンとも錯体を形成する。EDTA はジルコニウムの分離などに用いられ分析化学上も重要である。キレート錯体は他にも多く存在する。例えば、環状ポリエーテルのクラウン化合物の作る錯体は、ポリエーテル環のかごの中にちょうど収まりうる大きさの陽イオンを選択的に取り込み安定な錯体を作る。キレート化合物は、せっけん、合成洗剤、化粧品などにも用いられ、少量の添加により変色や悪臭の原因となる金属カチオンを捕捉して保存効果を高める。



(陶山容子, 竹内友成)

金属結合 (metallic bond)

金属元素は電気陰性度が小さく、最外殻の電子に対する核電荷の束縛力は弱い。このため金属原子が集合すると、図に示すような電子雲 (最外殻原子軌道) の重なりにより、連続したエネルギー準位 (=エネルギーバンド) が形成され、エネルギーの低い方から順に電子 (価電子) が収容される。その結果、価電子のもつエネルギーの総和は、原子が孤立したばらばらの状態に比べて著しく低下し、原子間に強い凝集力を生じる。このような結合を金属結合という。最外殻電子 (価電子) は、電子雲の重なりを通じて原子間を自由に動くことから自由電子と呼ばれ、その移動を通して電気や熱が運ばれるため、金属は電気・熱の良導体となる。Li を例にとると、 Li_2 は共有結合による2原子分子を形成し、Li-Li間の距離は0.267 nmであるのに対して、Li金属のLi原子間の距離は0.304 nmと長い。このため、金属結合に基づく原子間の結合力がイオン結合や共有結合に比べて弱く、金属はより変形しやすく延性や展性に富むことが理解できる。ナトリウムやアルミニウムの様な典型金属ではs電子とp電子が価電子となり、さらに価電子の数が多いほど金属の凝集エネルギーは大きくなる。鉄やマンガンなどの遷移金属ではd電子も価電子となって金属結合に寄与する。



金属における電子雲 (原子軌道) の重なり の模式図

この重なりを通じて価電子は自由に原子間を移動することができる。

(木島 剛)

炭酸水素カルシウム ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, calcium hydrogencarbonate
重炭酸カルシウム calcium bicarbonate)
生成条件⁷²⁾

結晶系

格子定数 (nm)

密度 ($10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$)融点 ($^{\circ}\text{C}$)沸点 ($^{\circ}\text{C}$)弾性率 ($10^{-4} \text{ kg m}^{-2}$)

ポアゾン比

圧縮強度 ($10^{-4} \text{ kg m}^{-2}$)

硬度

熱膨張係数 (K^{-1})熱伝導率 (kJ (s m K)^{-1})比熱 (kJ (kg K)^{-1})絶縁耐力 (60 Hz) (10^{-2} V m^{-1})

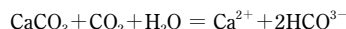
熱力学データ

 ΔG_f^0 (kJ mol^{-1}) ΔH_f^0 (kJ mol^{-1}) S^0 ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) C_p ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)固有抵抗 ($\Omega \text{ m}$)誘電率 (25 $^{\circ}\text{C}$) (F m^{-1})

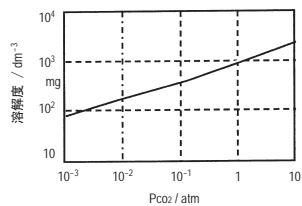
誘電体損失 (1 MHz)

屈折率⁴⁵⁾溶解度積⁴⁵⁾その他の性質⁴⁸⁾

固体としては取り出せない。



—
 — 二酸化炭素分圧に依存して下図のよ
 — うに溶解生成する



P_{CO_2} (10 atm)	: 0.17 g CaO_3 / 100 dm^3 H_2O
P_{CO_2} (1 atm)	: 0.82 g / 100 dm^3 H_2O
P_{CO_2} (空気中)	: 0.052 g / 100 dm^3 H_2O

アルカリ土類金属炭酸水素塩は水溶液としてだけ得られ、これを煮沸したりして脱炭酸とすると、炭酸塩を沈殿する。

(門間英毅)

炭酸水素マグネシウム ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, magnesium hydrogencarbonate,
重炭酸マグネシウム magnesium bicarbonate)
生成条件⁷⁸⁾

結晶系

格子定数 (nm)

密度 ($10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$)融点 ($^{\circ}\text{C}$)沸点 ($^{\circ}\text{C}$)弾性率 ($10^{-4} \text{ kg m}^{-2}$)

ポアゾン比

圧縮強度 ($10^{-4} \text{ kg m}^{-2}$)

硬度

熱膨張係数 (K^{-1})熱伝導率 (kJ (s m K)^{-1})比熱 (kJ (kg K)^{-1})絶縁耐力 (60 Hz) (10^{-2} V m^{-1})

熱力学データ

 ΔG_f^0 (kJ mol^{-1}) ΔH_f^0 (kJ mol^{-1}) S^0 ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) C_p ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)固有抵抗 ($\Omega \text{ m}$)誘電率 (25 $^{\circ}\text{C}$) (F m^{-1})

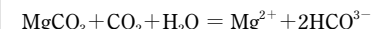
誘電体損失 (1 MHz)

屈折率

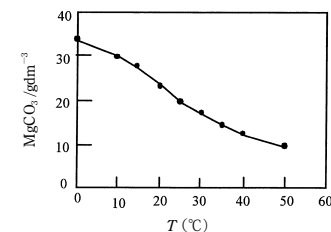
溶解度積

その他の性質⁴⁸⁾

固体としては取り出せない。



—
 — 重炭酸マグネシウムの安定飽和濃度
 — は、 CO_2 吹き込みによって、下図の
 — ようになる。



アルカリ土類金属炭酸水素塩は水溶液としてだけ得られ、これを煮沸したりして脱炭酸とすると炭酸塩を沈殿する。

(門間英毅)