

水素原子のイオン化エネルギーと電子親和力が結構大きい理由

今回は“イオン化エネルギー ionization energy”と“電子親和力 electron affinity”についての講義です。この2つの値を、周期表と関連付けて見たとき、何気に水素“H”原子って結構大きな値を取るんだなって、不思議に思ったことありませんか？H原子は簡単に水素イオン“H⁺”になるからイオン化エネルギーは小さいよねって思ったら、結構大きな値を取るんだなって。そういや水素化リチウム“LiH”って化合物あるし、それだとH原子の酸化数は-1なので、ヒドリド“H⁻”なの？てことは“電気陰性度 electronegativity”も結構大きな値を取るんだなって。というわけで、この疑問について考えてみましょう（笑）。ここで、イオン化エネルギーや電子親和力の周期性について議論していきますが、おおよそに見たら何かしらの傾向があるんだなあとといった程度で理解してください。細かく見ていくと、ちゃんと理屈がありすごく難しいので詳しくは大学で学んでください（笑）。

イオン化エネルギーと電子親和力を理解するためにはまず、“原子半径 atomic radius”を考える必要があります。原子半径ってなんだろうと考えたとき、原子のおかれた状況により“金属結合半径 metallic radius”やら“ファンデルワールス半径 van der Waals radius”やら“共有結合半径 covalent radius”やらと、原子半径にはいくつかの定義があります。しかし、おそらく皆が思っているように“原子核の中心から最外殻電子までの距離”の方が分かりやすいように思います。ということで、原子半径の直観的理解にはそれでいきましょう



図1 原子半径

う。

それでは、周期表における原子半径の大小の規則性について考えてみます。図 1 を見て下さい。同族元素では、周期表を下へ行く（周期が増す）ほど、外側の電子殻に電子が配置されます。したがって、**同族元素では周期が増すごとに原子半径は大きくなります。**同一周期ではどうでしょう。周期表を右へ進む（原子番号が増える）と陽子数が増えるので、原子核の正電荷も増えていきます。つまり原子番号が増えるとともに原子核と最外殻電子との引力は大きくなります。したがって、**同一周期では原子番号が増えると原子半径は小さくなります。**

ここで、「電子雲って何？」で取り扱った電子雲を思い出して下さい。原子は丸い玉ネギ構造を持つと説明しましたよね。原子核を蔽っている電子雲です。K 殻, L 殻, M 殻, N 殻の順に電子雲が多層構造になっていましたね。

それでは準備ができたので、本題に移ります。

同族元素において、周期が増すと内殻の電子数は増加します。周期が増すごとに、負電荷をもった電子雲が層状に増えていきますね。その結果、原子核の正電荷が増えたにも関わらず、最外殻電子に“有効に働く引力”は負電荷の電子雲により邪魔をされてしまいます。このように原子核が電子雲に蔽われて、原子核と最外殻電子との引力が小さくなってしまふことを“遮蔽された”といいます。原子核の正電荷のうち最外殻電子に有効に働くとみなされる電荷を“有効核電荷 effective nuclear charge”と言います。原子番号の増加つまり原子半径が大きくなると内殻電子の電子雲の遮蔽により有効核電荷は小さくなります。図 2 を見て下さい。ということは、同族元素では周期が増すと原子半径が大きくなり、有効核電荷が小さくなるため、イオン化エネルギーは小さくなることもわかりますね。逆に、**原子半径が小さいとイオン化エネルギーは大きくなる**ことがわかりました。

同一周期ではどうでしょうか。これは分かりやすいかな。原子番号が増すと原子核の陽子数が増えるため、原子核と最外殻電子の引力は大きくなります。つまり、同一周期では原子番号の増加で原子半径が小さくなり、イオン化エネルギーは大きくなるということです。ここでも、

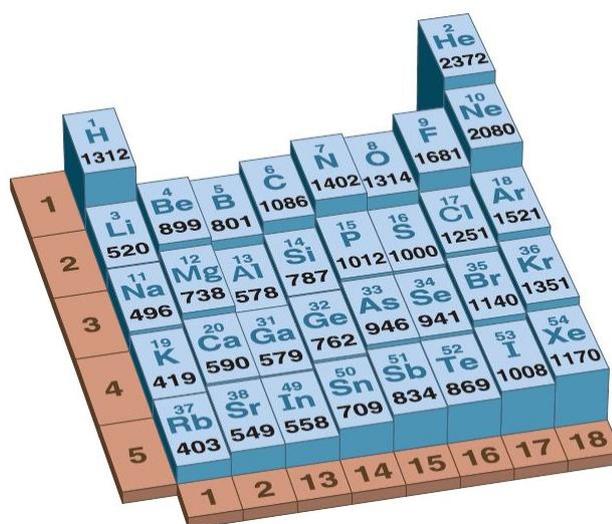


図 2 イオン化エネルギー

原子半径が小さいとイオン化エネルギーは大きくなることがいえますね。

電子親和力はどのような傾向があるのでしょうか。図3を見てください。

同一周期では原子番号が増えるほど、原子核の正電荷も増えていきます。また、同一周期だと内殻電子数は一緒なので電子雲の遮蔽効果も同じですね。ということは、有効核電荷は単に原子核の正電荷の増加とともに大きくなります。原子番号が増えると原子半径は小さくなるので、電子を引き寄せる引力が大きくなります。つまり、**原子半径が小さいと電子親和力が大きくなる**ということですね。

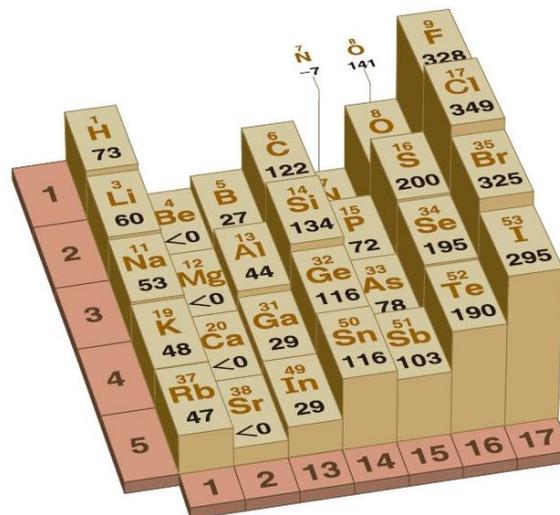


図3 電子親和力

同族では、周期が増すと原子半径が大きくなり、有効核電荷が小さくなるため、電子親和力は小さくなることもわかりますね。ということは同一周期のときと同じで、**原子半径が小さいと電子親和力が大きくなる**ということです。しかし、これは周期表をおおざっぱに見たときの傾向で、第2周期と第3周期を比べたときなど、例外はあります。例えば、17族のハロゲンの第2周期のフッ素“F”原子と第3周期の塩素“Cl”原子を比べたとき、電子親和力は**第2周期<第3周期**と、その大きさが逆転しています。直観的には、より大きなCl原子に比べて、こじんまりとしたF原子では小さな領域に電子が集中するため電子間反発が大きくなることがわかりますよね。そのため原子半径が大きくなり、原子核との引力が小さくなってしまいます。これが、電子親和力が第2周期<第3周期となる、直観的理由としておいてください(笑)。

さて、結論です。こうして考えると**原子半径が小さいほうが、イオン化エネルギーも大きく電子親和力も大きい**ことが示されましたね。そうすると、**水素原子は周期表の中で最も小さな原子半径**なのでそのせいだったのですね。

図1の参照元：株式会社ヒューリンクス

https://www.hulinks.co.jp/support/c-maker/qa_05.html

図2、図3の参照元：改訂版 フォトサイエンス 化学図録 数研出版株式会社