



# 材料の化学1

## 第9回

今回のポイント：

- ・電気陰性度の一般傾向
- ・電気陰性度によるイオン結合性の理解

# 本講義のロードマップ



## <原子の電子構造の復習> (5回)

量子論の創成

量子化学の復習

多電子原子の構成原理

電子配置

## <原子の性質と周期性> (4回)

イオン化エネルギー

電子親和力

電気陰性度

原子半径とイオン半径

結合エネルギー

## <原子価結合法と化合物構造> (2回)

ルイス構造とオクテッド則

混成軌道

原子価結合法による共有結合解釈

VSEPR則

## <分子軌道法による結合と構造> (2回)

分子軌道法

等核二原子分子の分子軌道

異核二原子分子の分子軌道

簡単な多原子分子の分子軌道



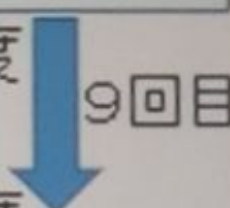
## (7-10回の内容): 2章 原子の性質と周期性

### 1. イオン化エネルギー (pp.21-25)

- (1) 定義
- (2) 同族元素の傾向
- (3) 同周期元素の傾向
- (4) 例:第2周期の典型元素
- (5) 遷移元素のイオン化エネルギー

### 3. 電気陰性度 (pp.28-37)

- (1) 定義
- (2) 典型元素の電気陰性度
- (3) 同族元素の傾向
- (4) 遷移元素の電気陰性度
- (5) 電気陰性度と原子間の結合性



### 2. 電子親和力 (pp.25-28)

- (1) 定義
- (2) 同族元素の傾向
- (3) 同周期元素の傾向
- (4) 傾向の例外
- (5) 遷移元素の電子親和力


### 4. 原子半径とイオン半径 (pp.42-47)

- (1) 原子半径
- (2) イオン半径

### 5. 結合エネルギー (pp.47-54)

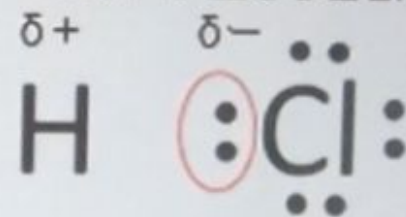
- (1) 定義
- (2) 典型元素の傾向
- (3) その他の結合エネルギー

## 電気陰性度:

原子が分子の一部であるとき、その原子が共有結合している電子(密度)を引きつける能力を示す尺度: 



“極性”が生じること分極



## ・ポーリングの電気陰性度

結合エネルギーに注目

## ・マリケンの電気陰性度

個々の原子性質 I.EとE.Aに注目

## ・オーレッド・ロコウの電気陰性度

クーロン引力に注目



## Ⅱ 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### 電気陰性度:

原子が分子の一部であるとき、その原子が共有結合している電子(密度)を引きつける能力を示す尺度:  $\chi$

電気陰性度は、何で決まるのか?

電気陰性度の大きな原子は、

- 自分の電子は渡さない  
→ 第一イオン化エネルギーは大きい
- 相手の電子は自分の側に引っ張り込む  
→ 電子親和力が大きい

$$\text{電気陰性度} = \frac{(\text{イオン化エネルギー} + \text{電子親和力})}{2}$$

(これに係数をかけたものがマリケンの電気陰性度の尺度となる)



## Ⅱ 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### (2) 典型元素の電気陰性度

同族元素 : 周期番号が増加すると $\chi$ は減少  $\rightarrow$  陰イオンになりにくい

同周期元素 : 族番号が増加すると一般に $\chi$ は増大  $\rightarrow$  陰イオンになりやすい

周期表の右上:  $\chi$ 大  $\leftarrow$  IE, EA 大  
周期表の左下:  $\chi$ 小  $\leftarrow$  IE, EA 小

マリケンの定義:  $\chi \propto \text{IE} + \text{EA}$  と合致

小

有効核電荷

大

表2.3 Pauling および Allred-Rochow の電気陰性度

周期 \ 族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	イオン化エネルギー大					
1	H 1.20 1.20												電子親和力大					
2	Li 0.98 0.97	Be 1.57 1.47											B 2.04 2.01	C 2.55 2.50	N 3.04 3.07	O 3.44 3.50	F 3.98 4.10	Ne 4.84
3	Na 0.93 1.01	Mg 1.31 1.23											Al 1.61 1.47	Si 1.90 1.74	P 2.19 2.06	S 2.58 2.44	Cl 3.16 2.83	Ar 3.20
4	K 0.82 0.91	Ca 1.00 1.04	Sc 1.36 1.20	Ti 1.54 1.32	V 1.63 1.45	Cr 1.66 1.56	Mn 1.55 1.60	Fe 1.83 1.64	Co 1.88 1.70	Ni 1.91 1.75	Cu 2.00 1.75	Zn 1.65 1.66	Ga 1.81 1.82	Ge 2.01 2.02	As 2.18 2.20	Se 2.55 2.48	Br 2.96 2.74	Kr 3.0
5	Rb 0.82 0.89	Sr 0.95 0.99	Y 1.22 1.11	Zr 1.33 1.22	Nb 1.60 1.23	Mo 2.16 1.30	Tc 1.90 1.36	Ru 2.20 1.42	Rh 2.28 1.45	Pd 2.20 1.35	Ag 1.93 1.42	Cd 1.69 1.46	In 1.78 1.49	Sn 1.96 1.72	Sb 2.05 1.82	Te 2.10 2.01	I 2.66 2.21	Xe 2.66
	Cs 0.79 0.86	Ba 0.89 0.97	La 1.10 1.08	Hf 1.30 1.23	Ta 1.50 1.33	W 2.36 1.40	Re 1.90 1.46	Os 2.20 1.52	Ir 2.20 1.55	Pt 2.28 1.44	Au 2.54 1.42	Hg 2.00 1.44	Tl 2.04 1.44	Pb 2.33 1.55	Bi 2.02 1.67	Po 2.60 1.76	At 2.20	Rn 2.06
	Fr 0.70 0.86	Ra 0.90 0.97	Ac 1.10 1.00															

小

主量子数

大

エネルギー小

電子親和力小

上段は Pauling の値, 下段は Allred-Rochow の値.



## Ⅱ 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### 演習問題1

フッ素と塩素の電気陰性度 (Paulingの尺度) の大小関係を Mullikenの電気陰性度の定義を基に説明してみよう。

FとClの電気陰性度 (Paulingの尺度) の大小関係

$$\chi_F (3.98) > \chi_{Cl} (3.16)$$

$$EA_F (328) < EA_{Cl} (349)$$

$$IE_F (1681) > IE_{Cl} (1251) \leftarrow \text{IEの寄与: 大}$$

第2周期の例外 (FのEAが予想より小さい)

Fの $r_{cov}$ : 共有結合半径が小さい

受け入れる電子との静電反発

表2.2 典型元素の第一電子親和力(kJ/mol)

1族	2族	13族	14族	15族	16族	17族	18族
H(73)							He(<0)
Li(60)	Be(-50)	B(27)	C(122)	N(-7)	O(141)	F(328)	Ne(<0)
Na(53)	Mg(-40)	Al(44)	Si(134)	P(72)	S(200)	Cl(349)	Ar(<0)
K(48)	Ca(-30)	Ga(29)	Ge(120)	As(77)	Se(195)	Br(325)	Kr(<0)
Rb(47)	Sr(-30)	In(29)	Sn(121)	Sb(101)	Te(190)	I(295)	Xe(<0)
Cs(46)	Ba(-30)	Tl(30)	Pb(110)	Bi(110)	Po(180)	At(270)	Rn(<0)



## II 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### (3) 同族元素の傾向

同族元素 : 周期番号が増加すると $\chi$ は減少

例外1) 第4周期13族・14族

4pに対する占有されている3d電子の遮へい効率が悪い



IE, EA 大  $\rightarrow$   $\chi$  大

イオン化エネルギー大

電子親和力大

$\chi$  (第3周期)  $<$   $\chi$  (第4周期)

Al (1.61)  $<$  Ga (1.81)    Si (1.90)  $<$  Ge (2.01)  
3p<sup>1</sup>                      4p<sup>1</sup>                      3p<sup>2</sup>                      4p<sup>2</sup>

16族・17族

3d電子の低い遮へい効果の影響が低下

核電荷大  $\rightarrow$  3d 軌道は収縮



一般的な傾向に戻る

表2.3 Pauling および Allred-Rochow の値

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20 2.20																	He 5.50
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04 2.01	C 2.55 2.50	N 3.04 3.07	O 3.44 3.50	F 3.98 4.10	Ne 4.84
3													Al 1.61 1.47	Si 1.90 1.74	P 2.19 2.06	S 2.58 2.44	Cl 3.16 2.83	Ar 3.20
4	K 0.82 0.91	Ca 1.00 1.04	Sc 1.36 1.20	Ti 1.54 1.32	V 1.63 1.45	Cr 1.66 1.56	Mn 1.55 1.60	Fe 1.83 1.64	Co 1.88 1.70	Ni 1.91 1.75	Cu 2.00 1.75	Zn 1.65 1.66	Ga 1.81 1.82	Ge 2.01 2.02	As 2.18 2.20	Se 2.55 2.48	Br 2.96 2.74	Kr 3.0
5	Rb 0.82 0.89	Sr 0.95 0.99	Y 1.22 1.11	Zr 1.33 1.22	Nb 1.60 1.23	Mo 2.16 1.30	Tc 1.90 1.36	Ru 2.20 1.42	Rh 2.28 1.45	Pd 2.20 1.35	Ag 1.93 1.42	Cd 1.69 1.46	In 1.78 1.49	Sn 1.96 1.72	Sb 2.05 1.82	Te 2.10 2.01	I 2.66 2.21	Xe 2.66 2.40
	Cs 0.79 0.86	Ba 0.89 0.97	La 1.10 1.08	Hf 1.30 1.23	Ta 1.50 1.33	W 2.36 1.40	Re 1.90 1.46	Os 2.20 1.52	Ir 2.20 1.55	Pt 2.28 1.44	Au 2.54 1.42	Hg 2.00 1.44	Tl 2.04 1.44	Pb 2.33 1.55	Bi 2.02 1.67	Po 2.00 1.76	At 2.20 1.90	Rn 2.06
	Fr 0.70 0.86	Ra 0.90 0.97	Ac 1.10 1.00															

イオン化エネルギー小

電子親和力小

上段は Pauling の値, 下段は Allred-Rochow の値



## II 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### 演習問題2

13族・14族と同様に、電気陰性度の同族の変化の傾向から外れる例を示し、その理由に説明してみよう。

#### 例外2) 第6周期13族・14族



6p<sub>1</sub>に対する占有されている  
5d, 4fの遮へい効率が悪い

IE, EA大  $\rightarrow$   $\chi$ 大

$\chi$  (第5周期) <  $\chi$  (第6周期)

In (1.78) < Tl (2.04)      Sn (1.96) < Pb (2.33)

5p<sup>1</sup>

6p<sup>1</sup>

5p<sup>2</sup>

6p<sup>2</sup>

表2.3 PaulingとAllred-Rochowの電気陰性度 (pp. 29)

周期 \ 族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20 2.20																	He 5.50
2	Li 0.98 0.97	Be 1.57 1.47											B 2.04 2.01	C 2.55 2.50	N 3.04 3.07	O 3.44 3.50	F 3.98 4.10	Ne 4.84
3	Na 0.93 1.01	Mg 1.31 1.23											Al 1.61 1.47	Si 1.90 1.74	P 2.19 2.06	S 2.58 2.44	Cl 3.16 2.83	Ar 3.20
4	K 0.82 0.91	Ca 1.00 1.04	Sc 1.36 1.20	Ti 1.54 1.32	V 1.63 1.45	Cr 1.66 1.56	Mn 1.55 1.60	Fe 1.83 1.64	Co 1.88 1.70	Ni 1.91 1.75	Cu 2.00 1.75	Zn 1.65 1.66	Ga 1.81 1.82	Ge 2.01 2.02	As 2.18 2.20	Se 2.55 2.48	Br 2.96 2.74	Kr 3.0
5	Rb 0.82 0.89	Sr 0.95 0.99	Y 1.22 1.11	Zr 1.33 1.22	Nb 1.60 1.23	Mo 2.16 1.30	Tc 1.90 1.36	Ru 2.20 1.42	Rh 2.28 1.45	Pd 2.20 1.35	Ag 1.93 1.42	Cd 1.69 1.46	In 1.78 1.49	Sn 1.96 1.72	Sb 2.05 1.82	Te 2.10 2.01	I 2.66 2.21	Xe 2.60
6	Cs 0.79 0.86	Ba 0.89 0.97	La 1.10 1.08	Hf 1.30 1.23	Ta 1.50 1.33	W 2.36 1.40	Re 1.90 1.46	Os 2.20 1.52	Ir 2.20 1.55	Pt 2.28 1.44	Au 2.54 1.42	Hg 2.00 1.44	Tl 2.04 1.44	Pb 2.33 1.55	Bi 2.02 1.67	Po 2.00 1.76	At 2.20	Rn 2.06
7	Fr 0.70 0.86	Ra 0.90 0.97	Ac 1.10 1.00															

上段はPaulingの値、下段はAllred-Rochowの値。



## II 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### (4) 遷移元素の電気陰性度

##### 遷移元素の電気陰性度

原子価軌道が核から遠い

内殻s, p電子の遮へい効果大でIE, EAともに小さい

← d, f軌道、貫入効果: 小

← 貫入効果: 大

$\chi$ は比較的小さい

同族元素

周期番号が増加すると $\chi$ は僅かに増大

陰イオンになりやすい; d, f電子の遮へい効率が低い

同周期元素

族番号が増加すると $\chi$ は僅かに増大傾向だが不規則

陰イオンになりやすい;  $Z^*$ の増加

表2.3 PaulingとAllred-Rochowの電気陰性度 (pp. 29)

周期 \ 族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
	0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	4.84
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
													1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.20
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	2.00	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
	0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	2.94
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.60	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.66
	0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	0.79	0.89	1.10	1.30	1.50	2.36	1.90	2.20	2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	2.00	2.20	
	0.86	0.97	1.08	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	2.00
7	Fr	Ra	Ac															
	0.70	0.90	1.10															
	0.86	0.97	1.00															

上段は Pauling の値, 下段は Allred-Rochow の値.



## II 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### (5) 電気陰性度と原子間の結合性

$\chi$ の大きな元素 (周期表・右上)



共有結合

イオン結合

原子間に局在化した軌道の重なり合いがある場合

相手が電氣的に陽性の場合

原子価軌道 (s, p) のエネルギーは低い

軌道(電子分布)は核近くに集中

同周期では原子サイズ小

$ns$ 軌道の方が核近くに分布、 $np$ 軌道とのエネルギー差大:非電導性(バンドギャップ大)

$\chi$ の小さな元素 (周期表・左下)



金属結合

イオン結合

原子間に非局在化した軌道の重なり合いがある場合

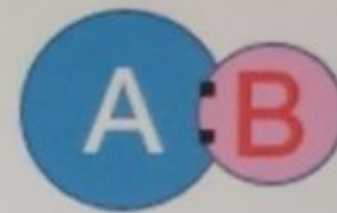
相手が電氣的に陰性の場合

原子価軌道のエネルギーは高い

軌道(電子分布)は核周辺に分散

同周期では原子サイズ大

$ns$ ,  $np$ 軌道のエネルギー差小:金属結合では電導性(電子占有バンド)



## Ⅱ 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### (5) 電気陰性度と原子間の結合性

中間的な  $\chi$  の元素 (1.9 <  $\chi$  < 2.2 程度; B, Si, Ge, As, Sb, Te など)  
代表的な半導体



半導体的な性質 ← 適当な大きさのバンドギャップ

半金属 (亜金属、メタロイド)



## II 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### (5) 電気陰性度と原子間の結合性

原子間結合



電気陰性度が大きい原子が電子を引きつける  
各原子の電気陰性度の差で決まる

$|\chi_A - \chi_B|$  が大きいほどイオン結合性が強い

イオン結合性と電気陰性度の差の関係

$$\text{イオン結合性} = 1 - \exp\{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2\}$$

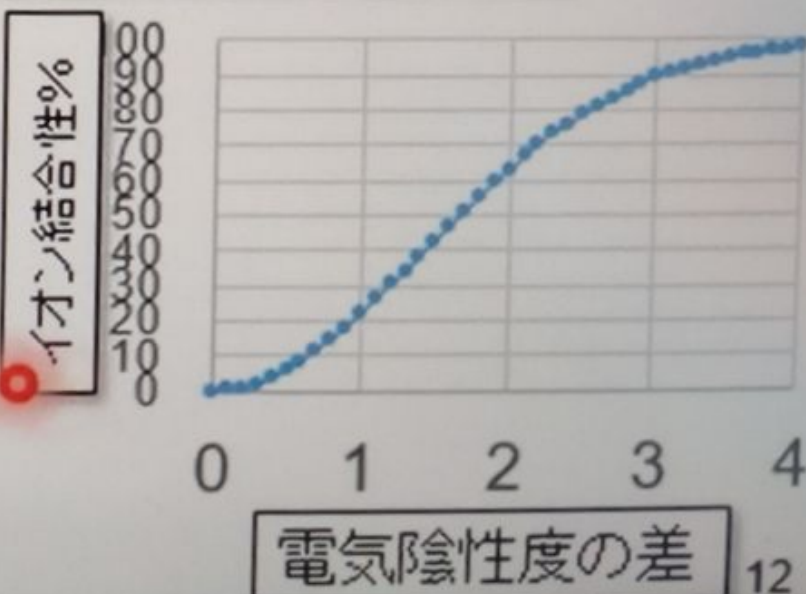
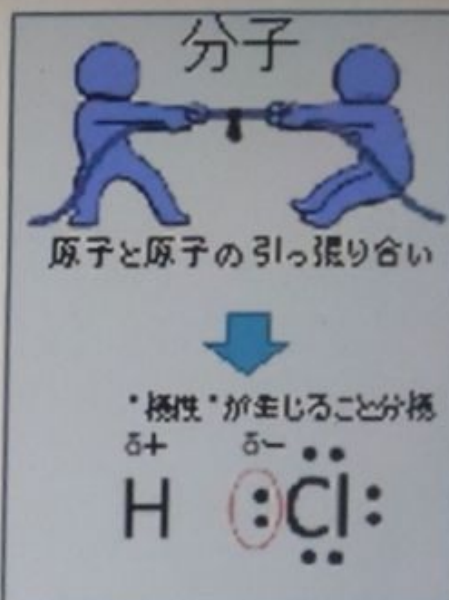
演習問題3

異なる元素の2原子間のイオン結合性が約50%になる時の、  
電気陰性度差を求めてみよう。

$|\chi_A - \chi_B| \approx 1.7$  : 50%イオン結合性 (1.7で51.4%)

$|\chi_A - \chi_B| < 1.7$  : 幾分かのイオン結合性を持つ共有結合

$|\chi_A - \chi_B| > 1.7$  : イオン結合性が主となる





# 確認

イオン結合性(50%)

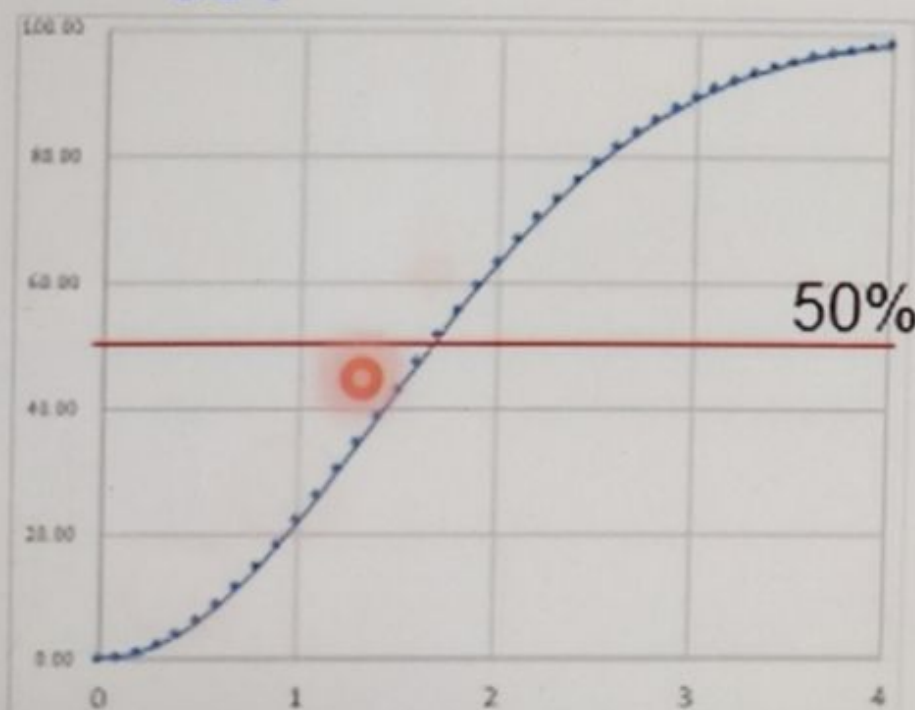
$$0.5 = 1 - \exp \{-0.25(\Delta X)^2\}$$

$$0.5 = \exp \{-0.25(\Delta X)^2\}$$

$$\ln 0.5 = -0.25(\Delta X)^2$$

$$-0.69317 \cdots = -0.25(\Delta X)^2$$

$$\Delta X = 1.6_{650} \sim 1.7$$



イオン結合性 (%)

ΔX	イオン結合性 - 1 - exp{-0.25*(ΔX)^2}	イオン結合性 (%)
0	0	0.00
0.1	0.002496878	0.25
0.2	0.009950166	1.00
0.3	0.022248763	2.22
0.4	0.039210561	3.92
0.5	0.060586937	6.06
0.6	0.086068815	8.61
0.7	0.115294095	11.53
0.8	0.147856211	14.79
0.9	0.183313517	18.33
1	0.221199217	22.12
1.1	0.261031512	26.10
1.2	0.302323674	30.23
1.3	0.344593746	34.46
1.4	0.387373606	38.74
1.5	0.430217175	43.02
1.6	0.472707576	47.27
1.7	0.514463105	51.45
1.8	0.555141934	55.51
1.9	0.594445495	59.44
2	0.632120559	63.21
2.1	0.667960055	66.80
2.2	0.701802721	70.18



## Ⅱ 元素の性質と周期性

### 3. 電気陰性度

#### 演習問題4

HClとKClの原子間の結合性がどのような性質になるか、構成元素の電気陰性度の差から考えてみよう。

表2.3（教科書 pp. 29）のPaulingの電気陰性度の値を用いること。

A-B	H-Cl	K-Cl
$\chi_A$	2.20	0.82
$\chi_B$	3.16	3.16
$ \chi_A - \chi_B $	0.96	2.34
結合性	共有結合性	イオン結合性

HCl水溶液中で $H^+$ と $Cl^-$ となるのはイオン結合性ではなく、イオンの水和によって安定化されるから

上記よりH-Clの方がK-Clよりイオン結合性が低いといえます。



# 本日のまとめ

- ・電気陰性度の一般傾向
- ・電気陰性度によるイオン結合性の理解

原子間結合



電気陰性度が大きい原子が電子を引きつける  
各原子の電気陰性度の差で決まる

$|\chi_A - \chi_B|$  が大きいほどイオン結合性が強い

イオン結合性と電気陰性度の差の関係

$$\text{イオン結合性} = 1 - \exp\{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2\}$$