

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: χ

・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

(1) 定義

原子が分子(化合物)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: χ

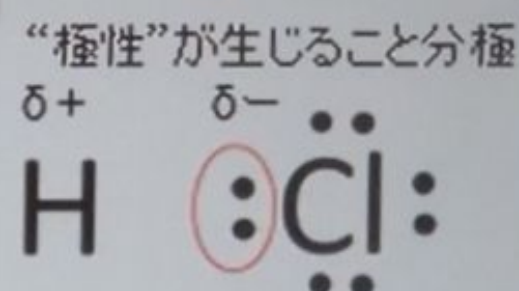
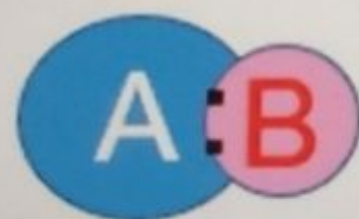
χ が大きい \rightarrow 原子は負に分極しやすい

① ポーリング (Pauling) の電気陰性度 (1932)

2原子分子 (分子A-B, 分子A-A, 分子B-B) の結合エネルギー E を検討

$$E_{A-B} > (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2}$$

結合エネルギー E_{A-B} が E_{A-A} および E_{B-B} の相乗平均より大きい



L. C. Pauling, US (画像 Wiki.)
ノーベル化学賞、平和賞

Ⅱ 元素の性質と周期性

3. 電気陰性度

(1) 定義

$$\text{イオン性安定化エネルギー: } \Delta_{A-B} = E_{A-B} - (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2}$$

実際のエネルギー 100%共有結合のエネルギー

A-B間の結合へのイオン結合性の寄与

共鳴エネルギー: $A-B \leftrightarrow A^+B^-$

エネルギー差がAとBの電気陰性度の差に関係

共鳴の概念:

可能な極限構造式を加重平均した構造が存在すると考える。

ここでは、完全な共有結合とイオン結合

$$C(\chi_A - \chi_B)^2 = E_{A-B} - (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2}$$

$$C = 96.5 \text{ kJ/mol} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

標準: $\chi_F = 3.98$ として各元素の値を決定

結合・解離エネルギーの正確な熱力学的なデータの不足が問題

これにより、全ての電気陰性度が正の値となる

Ⅱ 元素の性質と周期性

3. 電気陰性度

(1) 定義

② マリケン (Mulliken) の電気陰性度 (1934)

原子の結合による電子の共有

IE (電子の放出しにくさ) 大
EA (電子の受取りやすさ) 大



電子引き寄せる能力が大



χ の尺度: IE + EA

$$\chi = \frac{IE + EA}{2} \times \frac{1}{C}$$

C = 96.5 kJ/mol; eV 単位で表すため

データ不足 (← Born-Harber サイクルから間接的に求める方法)



Ⅱ 元素の性質と周期性

3. 電気陰性度

(1) 定義

③ オーレッド・ロコウ (Allred-Rochow) の電気陰性度 (1958)

ある特定の原子について、核からその共有結合半径に等しい距離だけ離れている電子が感じるクーロン引力 F に関係

$$F = \frac{(Z - \delta)e^2}{r_{\text{cov}}^2}$$

$Z - \delta$: 有効核電荷 Z^* , Slaterの規則

r_{cov} : 原子の共有結合半径

すべての電子による遮へいを考慮: $Z^* - 0.35$



$$\chi = 3590 \frac{(Z - \delta)}{r_{\text{cov}}^2} + 0.744 \quad r_{\text{cov}} : \text{pm}(10^{-12}\text{m}) \text{単位}$$

ほとんどの原子について必要なデータ(電子配置と共有結合半径)がわかっている

Ⅱ 元素の性質と周期性

3. 電気陰性度

演習問題1

Allred-Rockhowの方法を用いて、Alの電気陰性度を求めてみよう。

Alの共有結合半径は130 pmとし、有効核電荷の値はSlaterの規則(ただし遮へいに関与する電子数に注意)を用いて計算すること。

$_{13}\text{Al}$ の電子配置は $[1s]^2 [2s, 2p]^8 [3s, 3p]^3 \rightarrow$ Slaterの規則による遮へい定数

$$\sigma = (1 \times 2) + (0.85 \times 8) + (0.35 \times 3) = 9.85$$

(13個の全電子が遮蔽に寄与していることに注意)

$$\text{有効核電荷 } Z^*: Z^* = 13 - 9.85 = 3.15$$

$$\chi = 3590 \frac{(Z - \delta)}{r_{\text{cov}}^2} + 0.744 = 3590 \frac{3.15}{130^2} + 0.744 = 1.41$$

教科書でのAlの電気陰性度：

Pauling 1.61

Allred-Rockhow 1.47

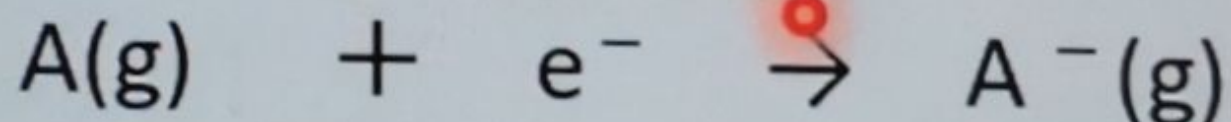
本日のまとめ



・電子親和力

定義:

原子 (気体状態、基底状態) が電子1個を真空中で授受→陰イオン



放出(発熱)エネルギー: 電子親和力 (EA, Electron Affinity)

(負値もとる点がイオン化エネルギーと異なる)

・電気陰性度

原子が分子 (化合物) 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) を引きつける能力の尺度: χ

ポーリング・マリケン・オーレッドロコウ、
3つの定義の違いを理解しよう。