

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

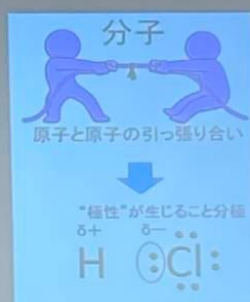
結合エネルギーに注目

- ・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

2. 電子親和力

(5) 遷移元素の電子親和力

遷移元素

Z の増加、内殻 ns , np 軌道の収縮による遮へい
価電子の $(n+1)s$, nd 軌道のエネルギー：高

電子親和力：小

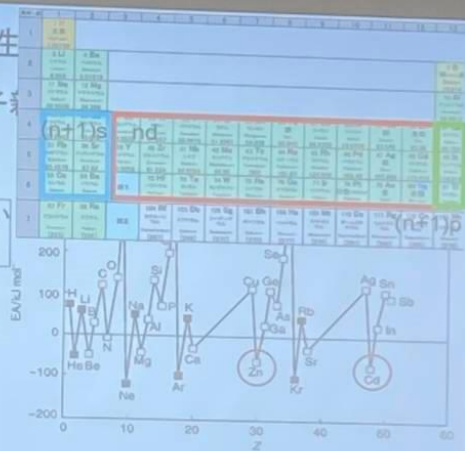
不活性電子対効果

13族 \gg 12族: $ns^2(n-1)d^{10}$

収容軌道の n は1つ増加した p 軌道
閉殻 s , d 軌道の遮へい効果は高い
 p 軌道の貫入効果は s より小さい

第一電子親和力：負

$Zn, Cd, Hg (6s^2 4f^{14} 5d^{10})$ ではEAは負



Pt: $6s^1 4f^{14} 5d^9$, Au: $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
 s 電子のエネルギー低い \rightarrow EA大



II 元素の性質と周期性

2. 電子親和力



(4) 傾向の例外

1族：電子親和力は大

s軌道の貫入効果大 → 収容軌道は核近くに分布

2族：例えば Li (60) > Be (-50)

価電子 ns^2 ；閉殻 → 高エネルギーの np 軌道に収容 → EAIは1族より大きく低下
→ 減へい効果大

15族：例えば C (122) > N (-7)

価電子 np^3 ；半閉殻 → 2電子収容による電子反発大 → EAIは14族より大きく低下
第2周期では負になる

18族：電子親和力は負

有効核電荷 Z^* の増大 → 収容軌道の n は1つ増加

表2.2 (pp. 26) 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

2. 電子親和力

(4) 傾向の例外

1族 : 電子親和力は大

s軌道の貫入効果大 → 収容軌道は核近くに分布

2族 : 例えば Li (60) > Be (-50)

価電子 ns^2 ; 閉殻 → 高エネルギーの np 軌道に収容 → EA は 1 族より大きく低下
 達へい効果大

15族 : 例えば C (122) > N (-7)

価電子 np^3 ; 半閉殻 → 2 電子収容による電子反発大 → EA は 14 族より大きく低下
 第 2 周期では負になる

18族 : 電子親和力は負 有効核電荷 Z^* の増大 → 収容軌道の n は 1 つ増加

表 2.2 (pp. 26) 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

2. 電子親和力

(3) 同周期元素の傾向

典型元素の同周期元素: 族番号が増加すると電子親和力は(一般に)増大

有効核電荷 Z^* の値の増大



電子付加軌道のエネルギー低下



同一グループ電子増のため遮へい効果小

[ns, np]

表2.2 (pp. 26) 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

2. 電子親和力

(2) 同族元素の傾向

典型元素の同族元素: 周期番号が増加すると電子親和力は減少



核による
静電束縛: 小

例) 1 族: $H > Li > Na > K > Rb > Cs$

例外) 第2周期: 予想以上にEA小

原子サイズが小さいため、
既存電子と付加電子間の静電反発大

原子価軌道 ($2s, 2p$) は核近くに分布 → EA大

表2.2 (pp. 26) 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)

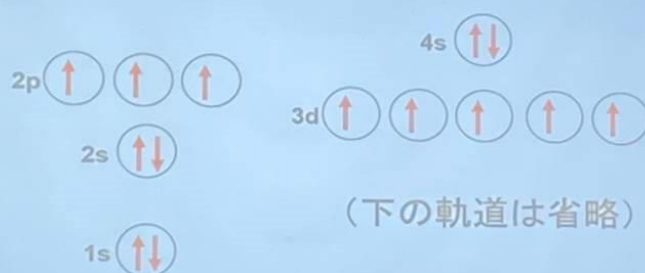
軌道半径が小さい
↓
局所確率密度: 大



Ⅱ 元素の性質と周期性



2. 電子親和力



N
第15族

Mn
第7族

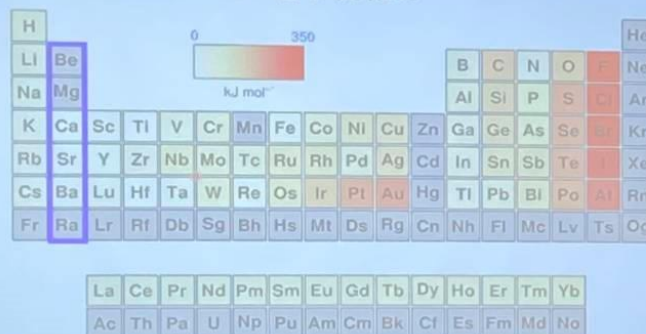
第7族、第15族では、電子を一つ加えると同一軌道の電子を反発する → 入りにくくなる(電子親和力: 小)



II 元素の性質と周期性



2. 電子親和力



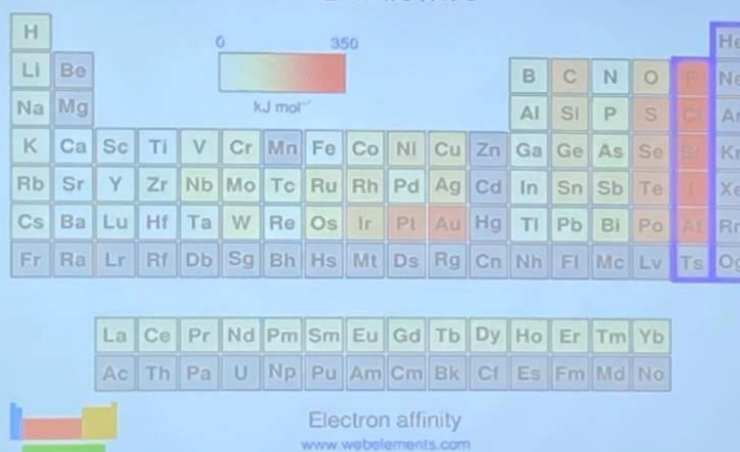
Electron affinity
www.webelements.com

第2族で一度小さくなる

→ s軌道が埋まり、電子は少しエネルギーが高い
p軌道に入るため



2. 電子親和力



ハロゲンで大きい(周期表の右で有効核電荷が大きい)
希ガスは小さい(空いた軌道が一つ上にしかない)



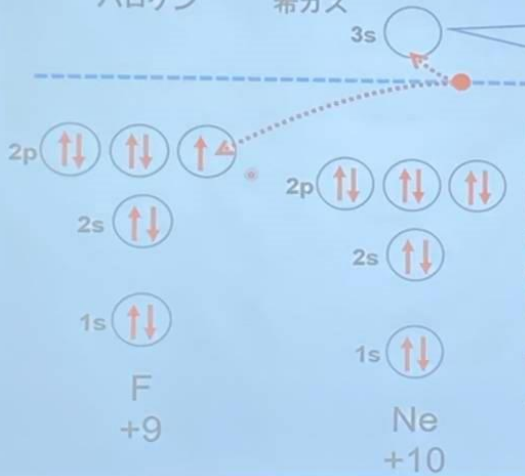
Ⅱ 元素の性質と周期性



2. 電子親和力

例) フッ素(F)とネオン(Ne)
ハロゲン 希ガス

電子間反発により
真空準位以上に
→ 電子親和力が負



「最外殻」で比較すると、Neの方が有効核電荷が大きい。しかし、Neの最外殻は全て埋まっているため、電子を押し込むには、一つ上の軌道を使うしかない。

電子親和力はハロゲンが最大になる。



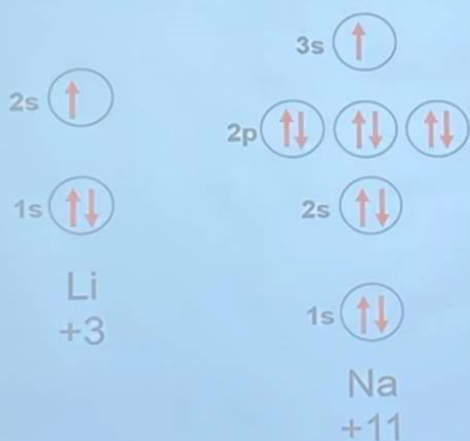
II 元素の性質と周期性



2. 電子親和力

例) リチウム(Li)とナトリウム(Na)

入る軌道が違う



Naの3s軌道の方がLiの2s軌道よりエネルギーが高い。

一般的に、周期表の下になればなるほど、空いている軌道の主量子数が増えるため、エネルギーは高くなる傾向がある。

→ 周期表の下の方が電子親和力が小さい



II 元素の性質と周期性



2. 電子親和力

例) 酸素原子(O)とフッ素原子(F)

入る軌道は、どちらも2p軌道で同じ

「電子が1個入った後」の、最外殻からみた有効核電荷

$$\text{O: } 8 - (0.85 \times 2) - (0.35 \times 6) = 4.20$$

$$\text{F: } 9 - (0.85 \times 2) - (0.35 \times 7) = 4.85$$



O

核電荷: +8



F

+9

Fの方が有効核電荷が
大きいので、電子親和力
も大きいはず

O: +141 kJ/mol

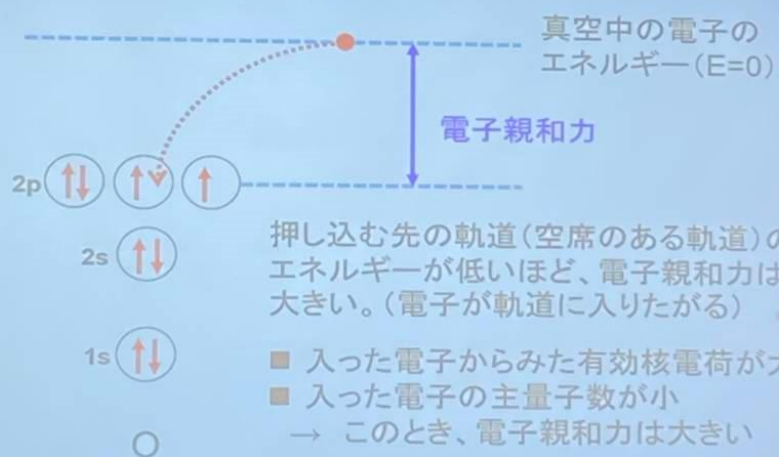
F: +328 kJ/mol



Ⅱ 元素の性質と周期性



2. 電子親和力





Ⅱ 元素の性質と周期性



2. 電子親和力

電子親和力 = アニオン(陰イオン)へのなりやすさ

原子に電子を加えたときに放出されるエネルギー

値が正: 電子がくっついた方が安定

■ 値が大きい → 電子がくっついた方がすごく安定
(=電子を強く引き付ける)

■ 値が小さい → そんなに電子を引き付けない

値が負: 電子を無理矢理押し込む必要がある
(原子単体でみると、電子を弾き出した方が安定)

電子親和力の大きさは、
電子を「押し込む先」のエネルギーによって決まる



II 元素の性質と周期性

2. 電子親和力

(1) 定義

原子（気体状態、基底状態）→ 電子1個を真空中で授受 → 陰イオン



放出エネルギー：電子親和力（EA, Electron Affinity）

発熱（正）

負の値も取る得る点がイオン化エネルギーと異なる

EA大：陰イオンになりやすい

最高空軌道のエネルギーが低い

中性原子Aへの電子付加（一般的な傾向）：

第一EA>0 → 電子による核電荷の遮蔽が不十分のため

第二EA<0 → 電子間の静電反発

同一原子：第一EA>0>第二EA>第三EA>……

