電気陰性度

哲猫

2007 年 12 月 12 日

化合物中の原子が電子を引きつける能力を数値化したものが**電気陰性度** (electronegativity) である。一般に、周期表で右上側にある元素 (ただし、希ガスを除く) の原子ほど電気陰性度は大きい。電気陰性度は、結合・構造・反応を原子の性質から説明する場合に、非常に役に立つ尺度である。電気陰性度は、ノーベル賞化学者である Pauling(原子価結合理論) と Mulliken(分子軌道理論) によって確立されたが、この電子を引きつける能力を数値化することは、今まで様々な提案がなされ、現在もその理論的根拠と新しい数値を求める研究がなされていることからも分かるように、なかなか難しいことであるとされている。

1 Pauling の電気陰性度

電気陰性度の値として、現在、比較的よく使用されているのは、1932 年に L.Pauling が提唱したものである。Pauling は、結合のイオン性という概念を定量化することによって、電気陰性度を定義した。任意の 2 つの元素 A と B からなる 2 原子分子 AB の結合エネルギーは、2 原子分子 A_2 及び B_2 の結合エネルギーの平均よりも大きくなるが、これは A-B 間の結合がイオン性を帯びているからだとしたのである。そして、結合のイオン性は電気陰性度が異なる為であるとしたのである。Pauling は A 原子と B 原子間の結合のイオン性を表す式として、次の関係を提案した。

$$\Delta = D(\mathrm{AB}) - \sqrt{D(\mathrm{AA}) \times D(\mathrm{BB})} \tag{1}$$

ここで、D は共有結合の結合エネルギーを表し、Δ は、A−B 結合のイオン性を定量化したものである。そして、A,B 原子の電気陰性度の差がイオン性の平方根に比例するものとして、Pauling は電気陰性度 χ を

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208\sqrt{\Delta} \tag{2}$$

と定義したのである。ここで、0.208 という係数は、結合エネルギーを kcal/mol で表した場合、水素 H の電気陰性度が 2.1 になるように決めたことから算出されている (これは全ての元素の電気陰性度が正になるようにした為である)。表.1 に Pauling が算出した電気陰性度の値を示した。この表は、高校化学の教科書でもお目にかかるものである。

表 1: Pauling の電気陰性度

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0				Se 2.4	Br 2.8
						I 2.5

2 Mulliken の電気陰性度

第一イオン化エネルギー I は、原子が電子を引きつけようとする尺度を、電子親和力 A は、原子が電子を受け入れる場合の受け入れやすさ示している。よって、$|I|$ と $|A|$ が大きいほど、原子と電子の親和

性が高いといえる。R.Mulliken は、この平均値を電気陰性度 χ_M とした。この考えは簡明であるが、電子親和力の値が全ての元素に関して決定されていないという欠点がある。

$$\chi_M = \frac{|I| + |A|}{2} \tag{3}$$

3 Allred-Rochow による電気陰性度

A.L.Allred と E.G.Rochow は、電気陰性度の値を原子とその原子の共有結合半径 r による電子との引力 F に基づいて決めている。即ち、元素の電気陰性度の値は、核からの距離が原子の共有結合半径と等しい電子に作用する引力に関連しているとしたのである。この引力 F は、原子の有効核電荷を Z_{eff} とすると、クーロンの法則より

$$F = \frac{Z_{eff} \cdot e^2}{4\pi\varepsilon r^2} \tag{4}$$

で与えられる。尚、有効核電荷 Z_{eff} とは、実際の原子番号 Z とスレーター則で見積もられる遮蔽定数 S の差である。

$$Z_{eff} = Z - S \tag{5}$$

ある特定の 1 個の電子に作用する原子核からのクーロン引力は、他の電子の負電荷の分布によって弱められることになる。この効果を遮蔽効果というのである。

Allred と Rochow は、Pauling の電気陰性度の値に近くなるように電気陰性度 χ_{AR} を

$$\chi_{AR} = \frac{3590(Z_{eff} - 0.35)}{r^2} + 0.744 \tag{6}$$

と定義した。この式の係数は、共有結合半径 r を、pm 単位で与えた場合のものである。

例えば、O の共有結合半径は、74pm であり、O 原子の有効核電荷は 4.55 になる。従って、O の電気陰性度は (6) 式より

$$\frac{3590(4.55 - 0.35)}{74^2} + 0.744 = 3.50$$

例えば、Cl の共有結合半径は、99pm であり、Cl 原子の有効核電荷は 6.1 になる。従って、Cl の電気陰性度は (6) 式より

$$\frac{3590(6.1 - 0.35)}{99^2} + 0.744 = 2.85$$