

水素原子は思ったよりも電気陰性度が大きい理由

今回は電気陰性度についての講義です。

教科書や資料において、“電気陰性度 electronegativity”の定義はだいたい、「分子内で共有結合している原子が共有電子対を引きつける力の大きさを相対的に表した数値」と書かれています。また、それらに掲載されている電気陰性度は“**ポーリングの電気陰性度 Pauling electronegativity**”で、結合のイオン性という考えから定量化されたものです。直観的には、イオン性ということなので、**イオン化エネルギーや電気陰性度が関係している**ことはなんとなく感じ取れますかね。図1を見てください。資料にある電気陰性度の周期表です。この図のよくある説明として、電気陰性度の値は周期表の右上へ行くほど大きくなり、フッ素“F”で最大値を取ると、だいたい書かれています。ここで、ふと疑問に思いませんか？なんか、水素原子って電気陰性度の値は結構大きいんだなって。そこで、その疑問について考えてみましょう。

“共有電子対 shared electron pair”とは何でしょうか？さすがに皆さんはわかっていますよね。図2を見てください。例えば、2つのA原子とB原子がお互いに不対電子を出し合っできる電子のペアを共有電子対といいます。これをAB原子間で共有し結合することを共有結合といいます。共有結合する2つの原子が共有電子対を自分の方に引っ張る強さを電気陰性度といいますよね。異なる2つの原子からできた2原子分子の場合、電気陰性度の大きな原子の方が共有電子対を自分側に引き寄せることができます。

“イオン化エネルギー”の定義は覚えていますか？図2を見てください。例えばA原子を基準として考えます。イオン化エネルギーとは、図2のA原子自身を持っている電子(赤●)を取り去るために必要なエネルギーですね。つまり、自分の持つ電子を引きつける強さが強いほど、イオン化エネルギーは大きくなります。電子親和力の定義はどうでしょう？

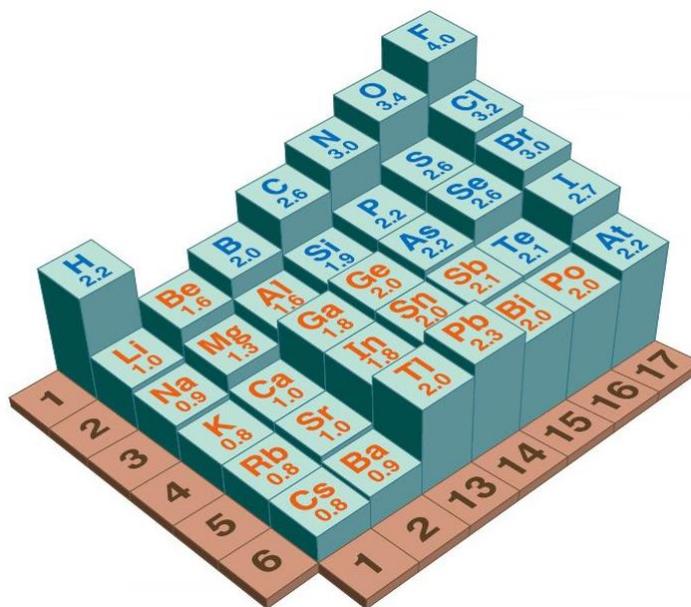


図1

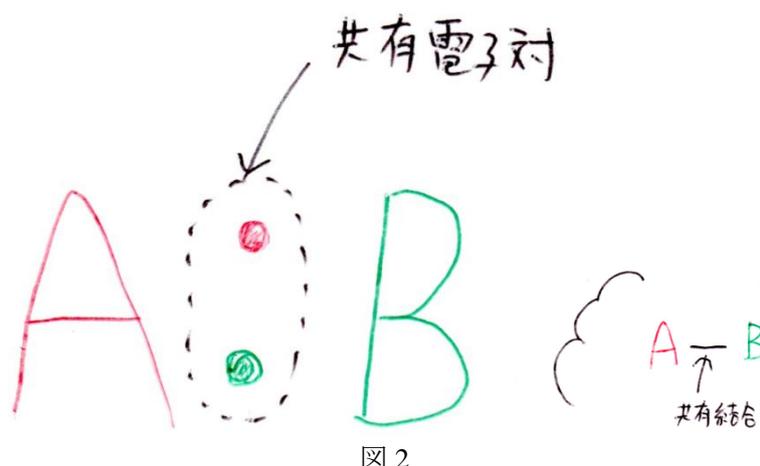


図 2

電子親和力とは、原子が電子を得るときに放出されるエネルギーです。したがって、図 2 にある A 原子が、B という自分以外（“他人”と呼びます）の原子が持っている電子（緑●）を自分側に引きつける強さが強いほど、電子親和力は大きくなります。

電気陰性度の話に戻ります。電気陰性度は、共有電子対（自分の電子と他人の電子）を引きつける強さを意味するので、自分と他人の両方の電子を引きつける強さが強いほど、電気陰性度は大きくなります。そのような考え方から、“マリケンの電気陰性度 Mulliken electronegativity”は、原子のイオン化エネルギーと電子親和力の平均値に係数をかけてポーリングの電気陰性度の値に合うようにした数値として定義されました。その後、“オールレッド・ロコウの電気陰性度 Allred-Rochow electronegativity”が定義され、それは“有効核電荷”が大きく共有結合半径の小さい原子は大きな電気陰性度を示すといったものです。それはポーリングの電気陰性度の値とよく一致しています。

どうでしょうわかりましたか？ どうして水素原子は思ったよりも電気陰性度が大きいのか。結局、水素原子は遮蔽する内殻電子が無いので、有効核電荷は減少することなく、それは電子を引っ張る引力として働いています。さらに、原子半径は周期表のなかで最も小さいため、その引力が強く働くということです。その結果として、水素原子は思ったよりも電気陰性度が大きいってことですね。

1932 年にポーリングは結合のイオン性というなんとなくイオン化エネルギーと電子親和力に関係するような観点から、電気陰性度を定義しました。1934 年にマリケンはより具体的にイオン化エネルギーと電子親和力から定義しました。そして 1958 年にオールレッド・ロコウはイオン化エネルギーと電子親和力が深く関与している有効核電荷と原子半径から電気陰性度を定義しています。当たり前ですが、結局はみんな同じところからスタートしたというか、同じようなところにたどり着いていたということですね。