

基礎無機化学 第8回

原子パラメーター(2)

電子親和力, 電気陰性度, 分極率

本日のポイント

電子親和力: 追加の電子の受け取りやすさ

空いている軌道のエネルギーが低いかどうかが重要

ほぼ周期表の右が大(ハロゲンあたりで最大, 貴ガスは負)

電気陰性度: 結合を作った時の電子を引っ張る強さ

値が大きいと, 結合相手から電子を引っ張る

値の差の大きい原子間での結合 → イオンの

イオン化エネルギーと電子親和力の平均に近い

分極率: 電子の分布がどのくらい変化しやすいか

周期表の左, 下, アニオンは分極しやすい

分極率が大きい → 分子間の相互作用が強い

電子親和力

電子親和力 = アニオン(負イオン)へのなりやすさ

定義: 原子に電子を追加したときに出てくるエネルギー

値が正 → 電子がくっついた方が(電子の)エネルギーが下がる

値が大きい → 電子がくっついた方が凄く安定
(=電子を強く引きつける)

値が小さい → そんなに電子を引きつけない

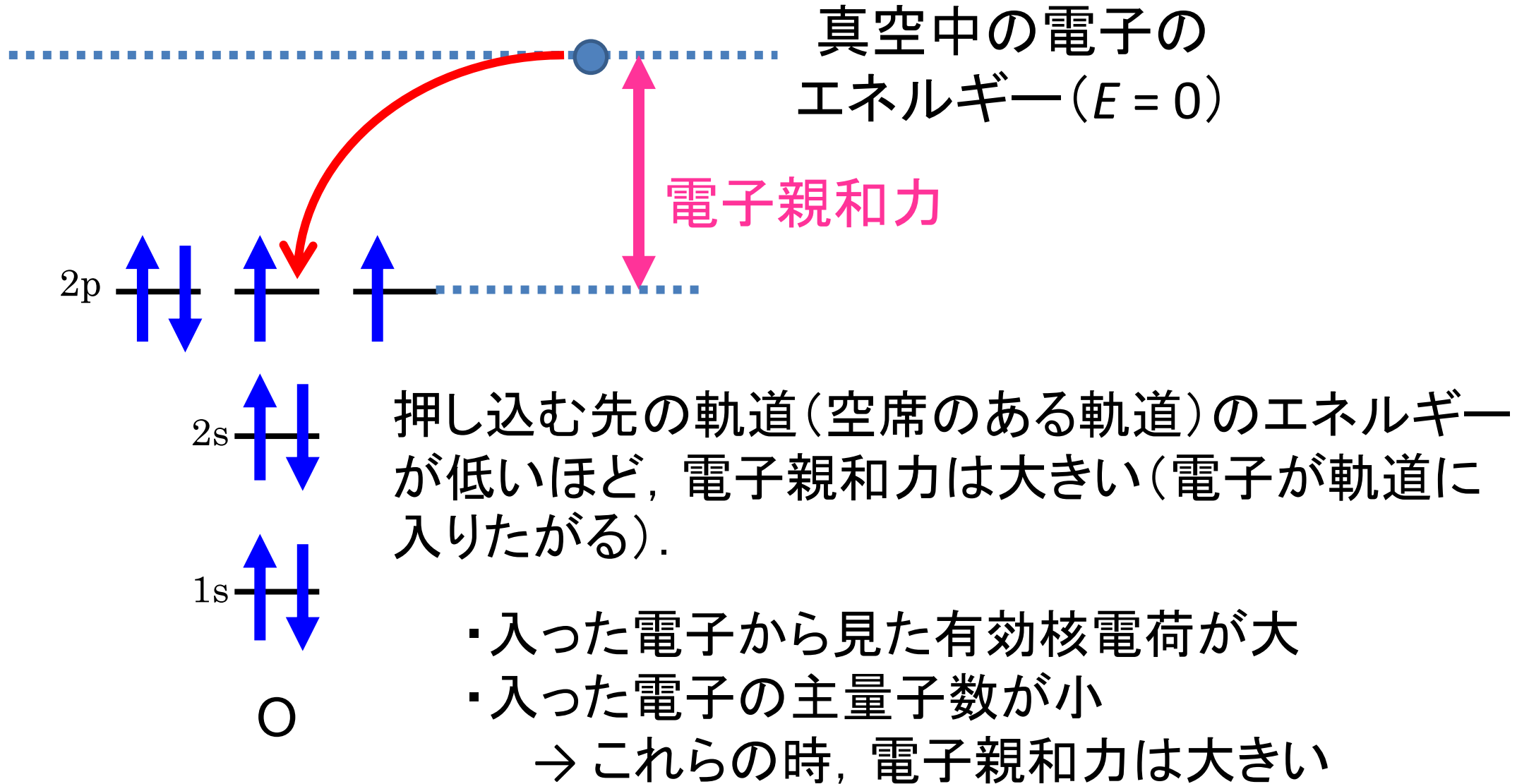
値が負: 電子を無理矢理押し込む必要がある

(電子にとっては, 原子にくっつかないほうが安定)

では, 電子親和力の大きさは何で決まるのか?

電子を「押し込む先」のエネルギーによって決まる

電子親和力と、押し込む先のエネルギーの関係



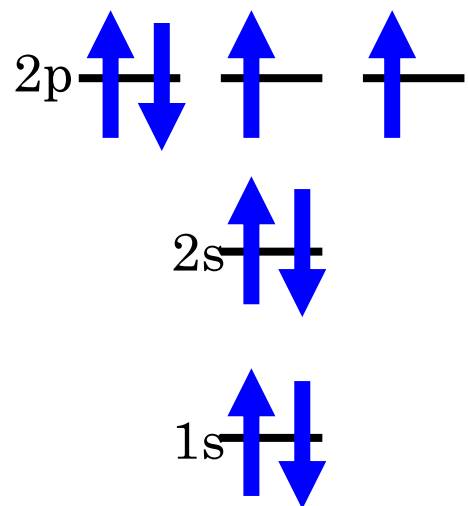
例えば、酸素原子とフッ素原子の比較

入る軌道：どちらも2p軌道で同じ

「追加された電子」から見た有効核電荷

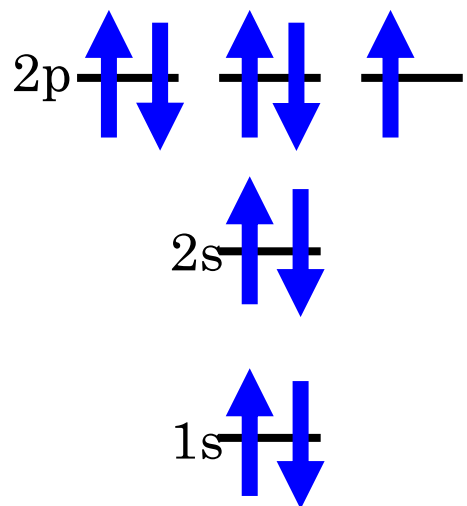
$$\text{酸素} : +8 - 0.35 \times 6 - 0.85 \times 2 = +4.20$$

$$\text{フッ素} : +9 - 0.35 \times 7 - 0.85 \times 2 = +4.85$$



O

原子核: +8



F

原子核: +9

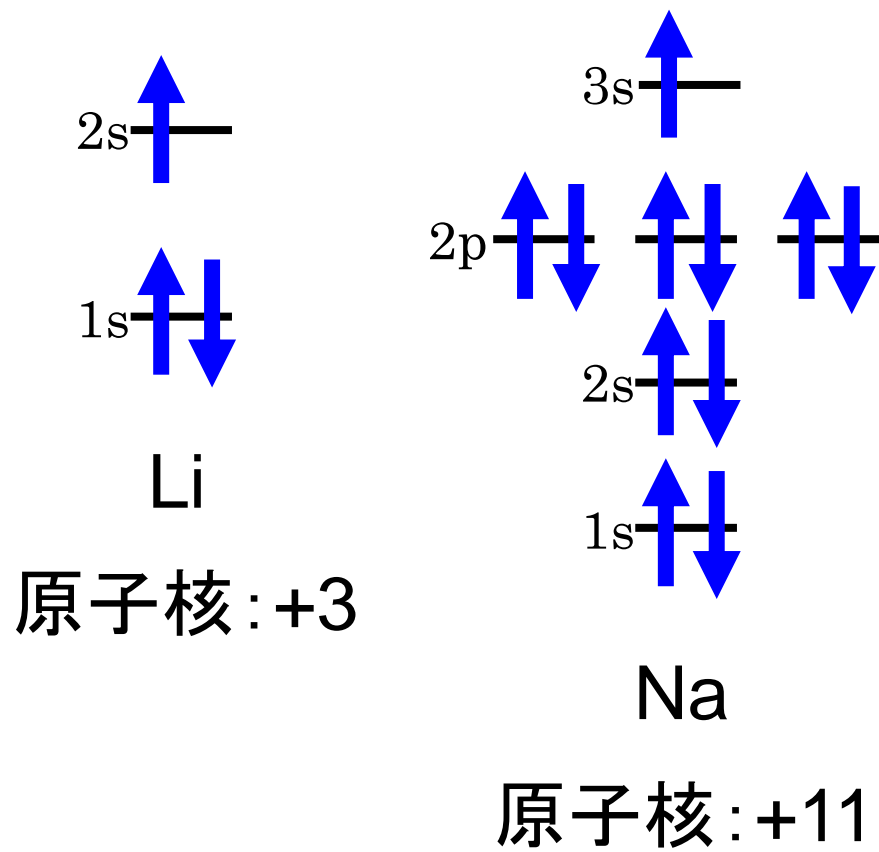
- ・最外殻の主量子数は同じ.
- ・一方, Fの方が有効核電荷が大きいので, 電子親和力はFが大きいはず.

実測:

O: +141 kJ/mol

F: +328 kJ/mol

例えば, リチウムとナトリウムの比較(入る軌道が違う)



厳密には, 有効核電荷と最外殻の主量子数の両方を考える必要あり.

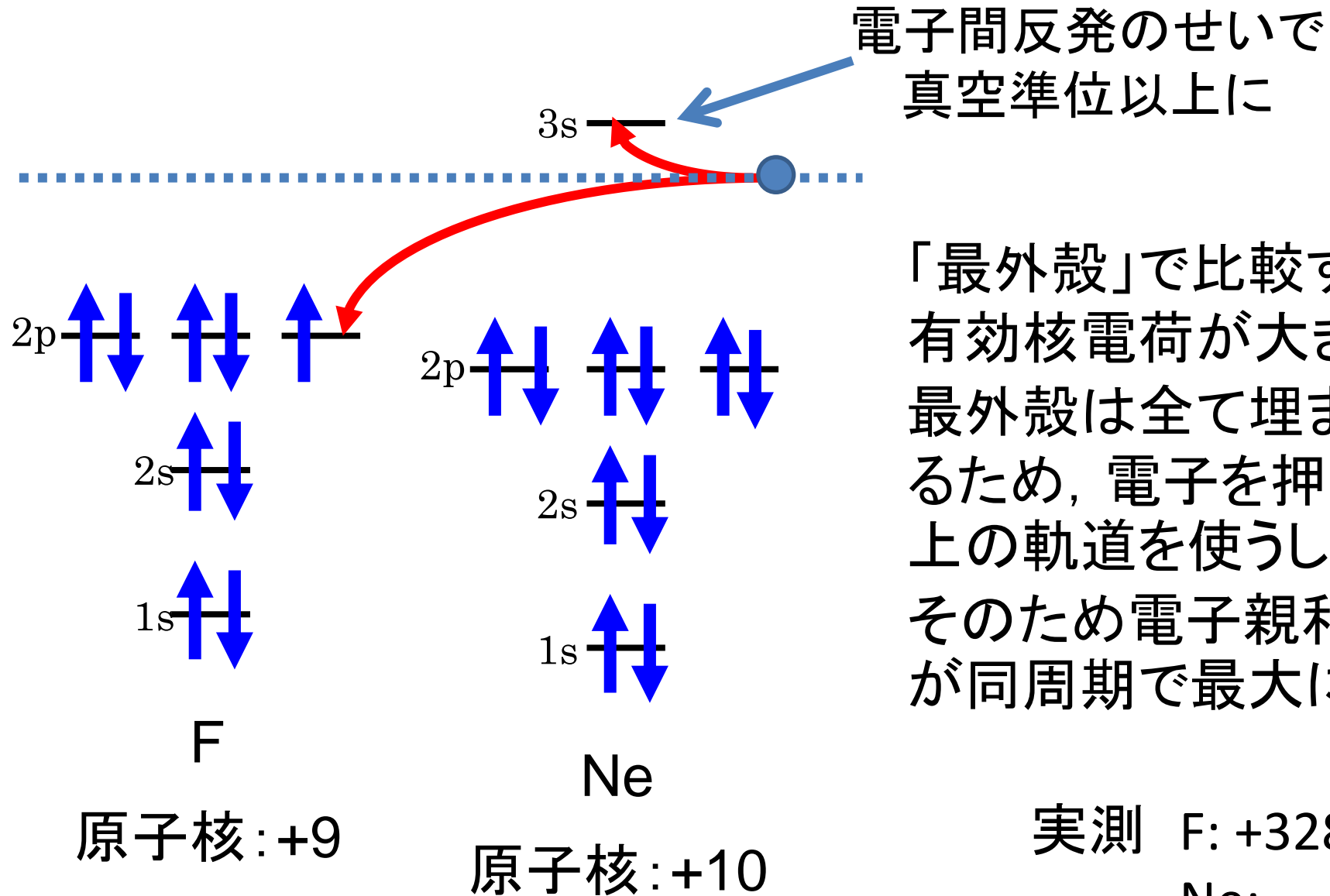
ただ一般的に, 周期表を下に行くと有効核電荷の変化よりも最外殻の主量子数が増える効果の方が結構強い. このため, LiとNaを比べるとNaのほうが電子親和力は小さい.

(たいていの場合, 周期表の下の方が電子親和力が小さい)

実測 Li: +57 kJ/mol

Na: +53 kJ/mol (僅差ですが)

例えば、フッ素(ハロゲン)とネオン(貴ガス)の比較



「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しまっているため, 電子を押し込むには一つ上の軌道を使うしか無い. そのため電子親和力はハロゲンが同周期で最大になる.

実測 F: +328 kJ/mol

Ne: -116 kJ/mol

周期表中での傾向をしてみる

(Web Elements: the periodic table on the webより)

H																			He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

ハロゲンで大きい(周期表の右で有効核電荷が大きい)

貴ガスは小さい(空いた軌道が一つ上にしか無い)

周期表中での傾向を見てみる

H																			He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

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軌道に入る必要がある)

周期表中での傾向を見てみる

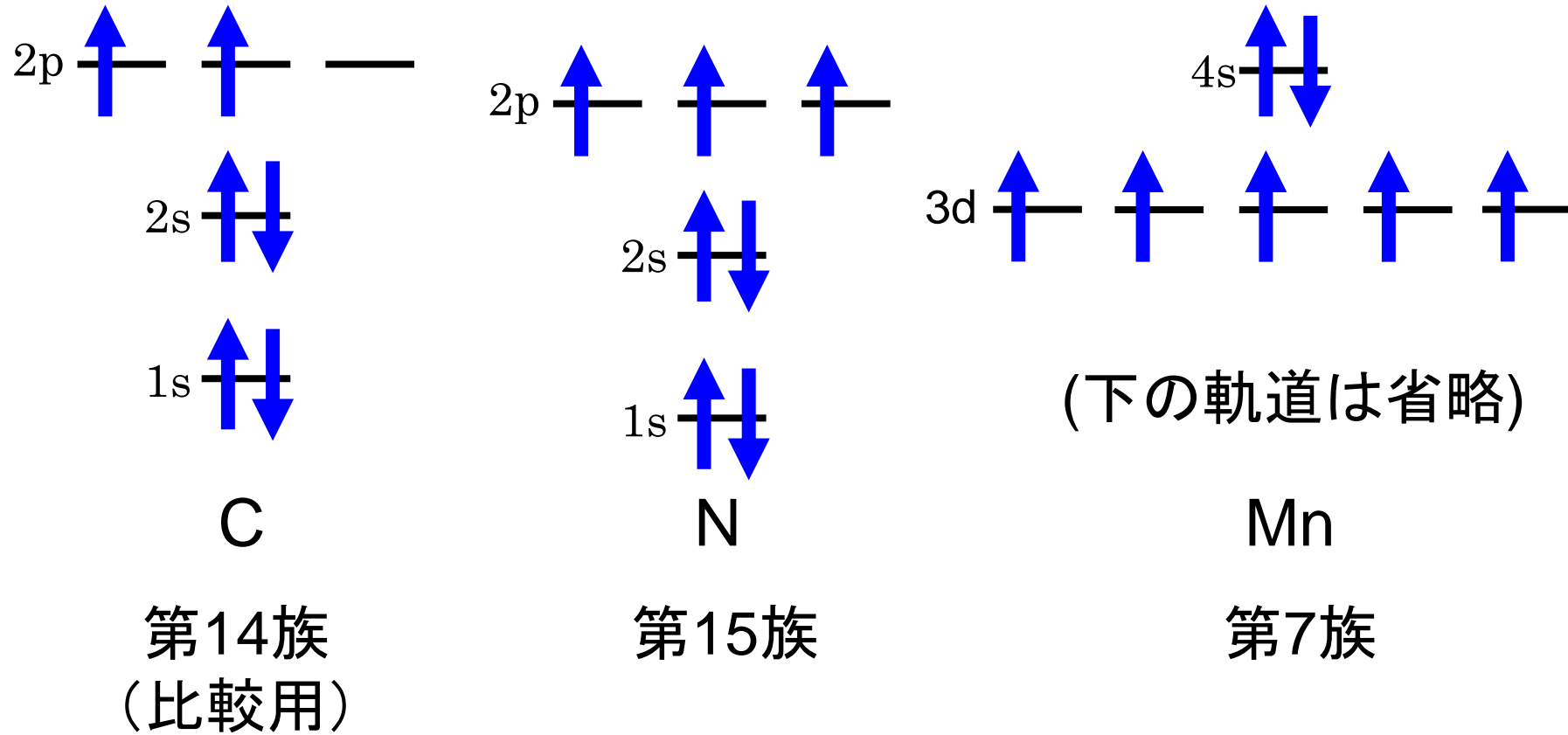
The periodic table shows elements with their symbols. Elements in the 15th and 7th groups are highlighted in purple. Two pink arrows point to Manganese (Mn) in the 7th group and Nitrogen (N) in the 15th group.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

第15族, 第7族で, 値が少し小さくなる

第15族, 第7族の電子配置



第15族, 第7族では, 電子を1つ加えると同じ軌道の電子と反発する (同エネルギーに空席がない) → 入りにくくなる (電子親和力小)

電子親和力は、

「電子の追加しやすさ」

(電子を追加した時のエネルギーの下がり方)

を表す値だった。

このため、電子親和力の大きい

- ・ハロゲン類(フッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素)
- ・カルコゲン類(酸素, 硫黄, セレン, テルル)

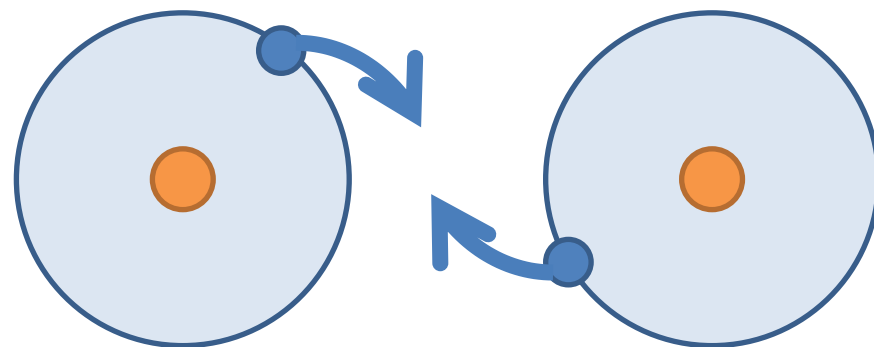
は、電子が追加された負イオン(アニオン)になりやすい。

電気陰性度

電気陰性度とは？

「原子が結合を作った時」、結合に使っている電子をどれだけ自分の方に引き寄せせるか、を表した量。

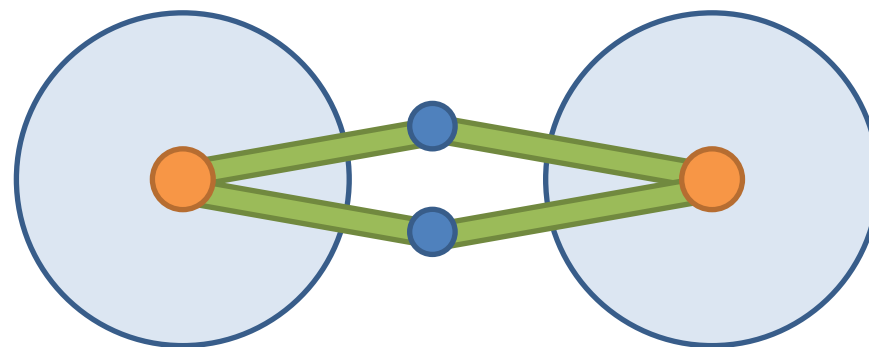
電子を一つずつ結合に供与



電気陰性度とは？

「原子が結合を作った時」、結合に使っている電子をどれだけ自分の方に引き寄せせるか、を表した量。

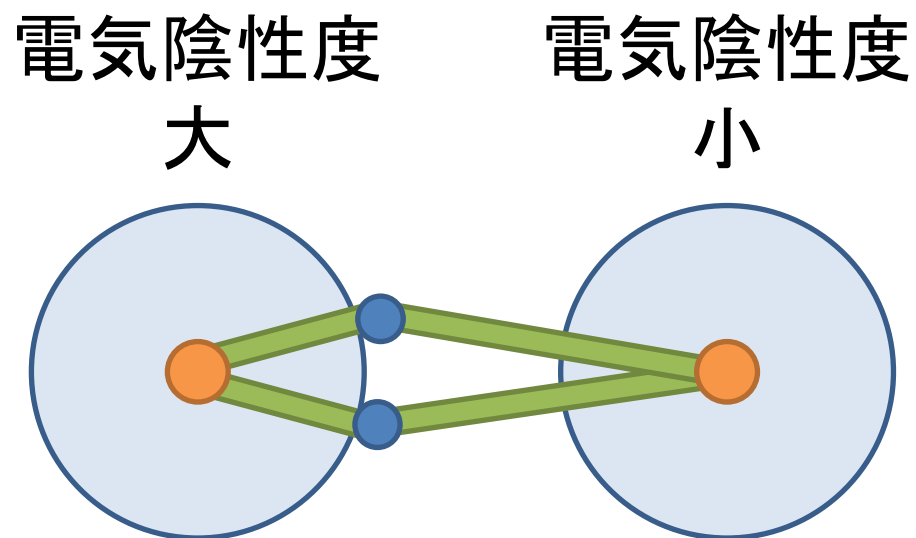
電子を一つずつ結合に供与



「共有結合」

電気陰性度とは？

「原子が結合を作った時」、結合に使っている電子をどれだけ自分の方に引き寄せせるか、を表した量。



電子を引き寄せ
ちょっと負に帯電

電子を持って行かれ
ちょっと正に帯電

電気陰性度の差が大きいほど、生じる分極が大きい

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

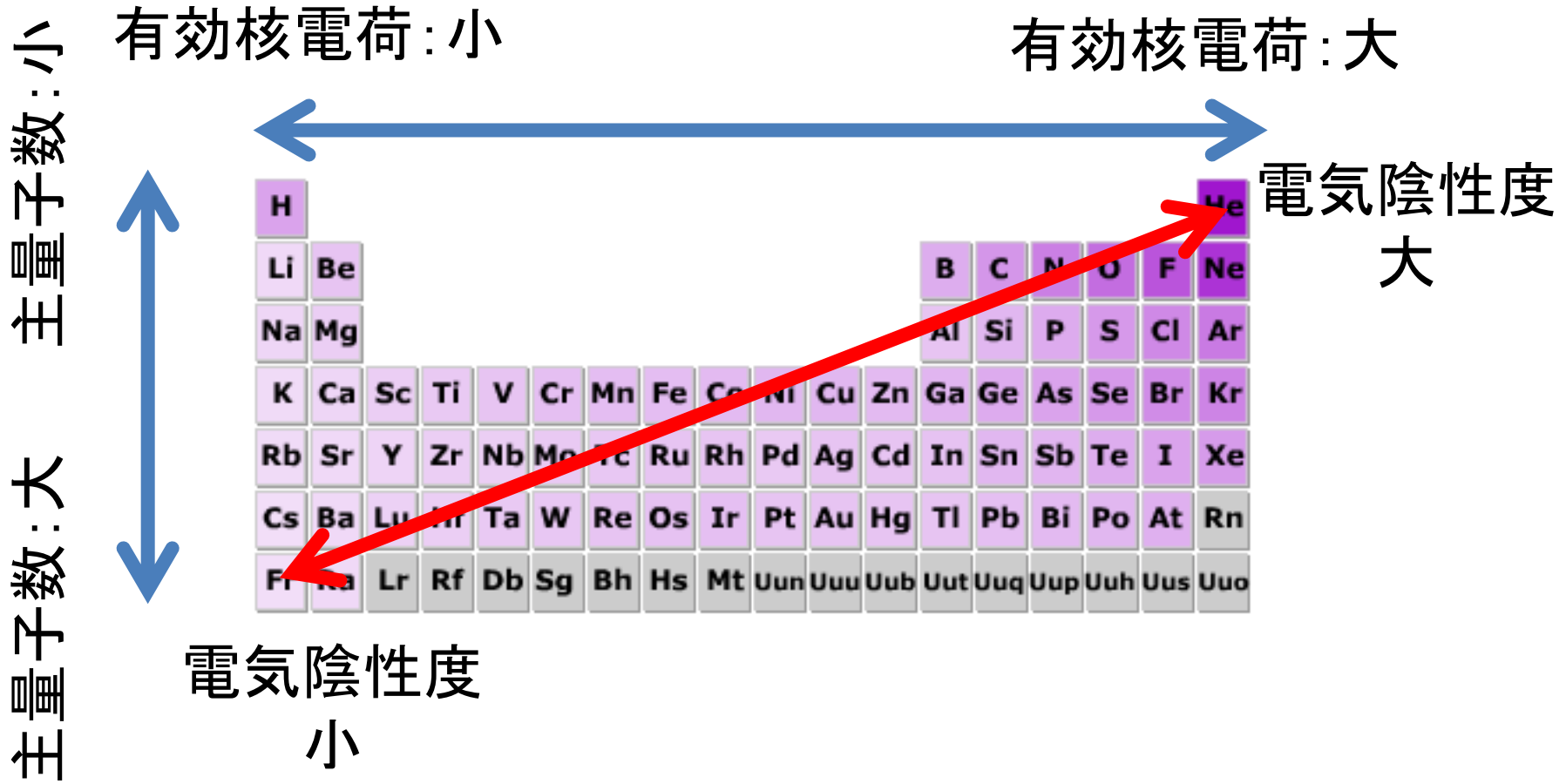
大雑把に言うと、

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

(マリケンの電気陰性度)

※他にも算出法があるが、傾向はそれなりに似ている
オールレッド・ロコウらによる値を推奨しておく。

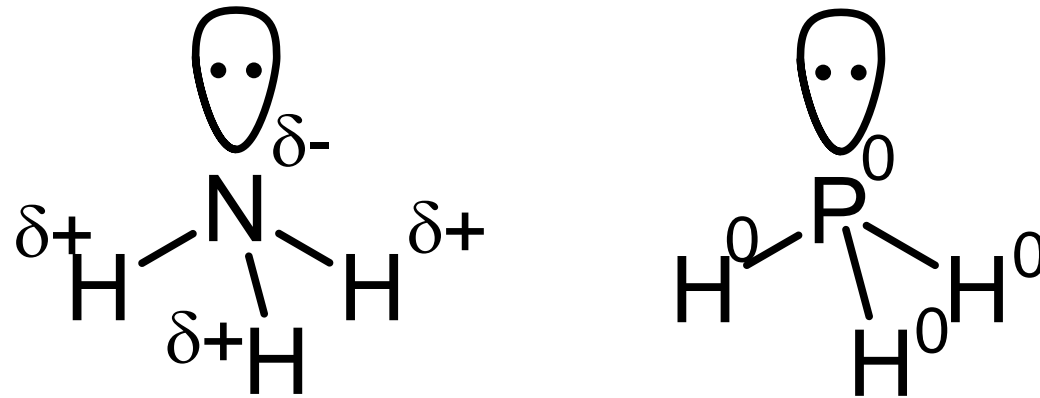
なので、イオン化エネルギーや電子親和力と同じ原因により変化。



貴ガスが結合を作ることはまれなので、電気陰性度は「F, O, Nで最大, 左下に行くほど小さい」と思っておけば良い.

電気陰性度は化学において非常に重要な値

- ・分子の中での電荷分布がある程度予想できる
→ 分子間での引力や, 反応性が予想可能に

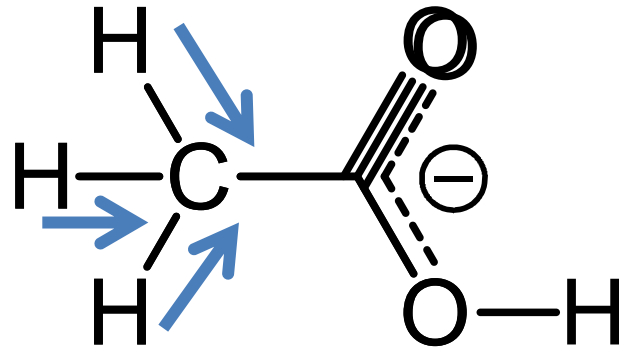


電気陰性度: $N \gg P \sim H$

NH₃の場合だけ, δ⁺の水素と隣りの分子のδ⁻の窒素との間に引力が働く(水素結合)

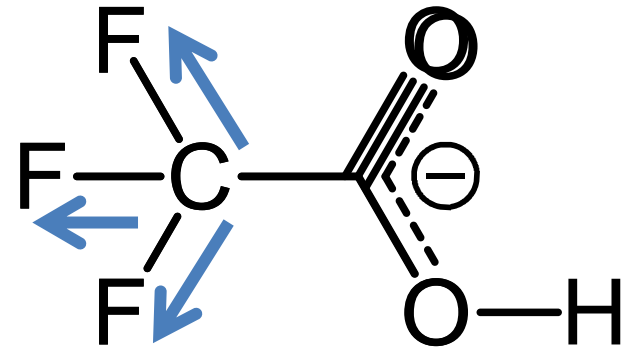
酢酸とトリフルオロ酢酸 (電気陰性度: $F \gg C > H$)

酢酸 (酢の成分)



電子が押し込まれる

トリフルオロ酢酸

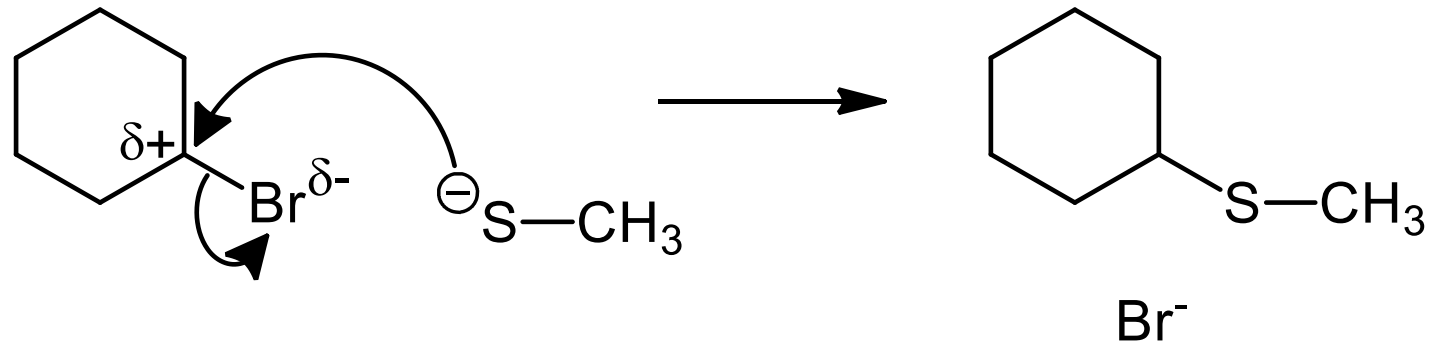


電子を引っ張る

酸として働き, 電離した時を考えると.....

余った負電荷を吸い取ってもらえるトリフルオロ酢酸の方が安定 → 酢酸より電離しやすい (酸として強い)

臭素化物とチオアニオンとの反応 (電気陰性度: $\text{Br} > \text{C}$)



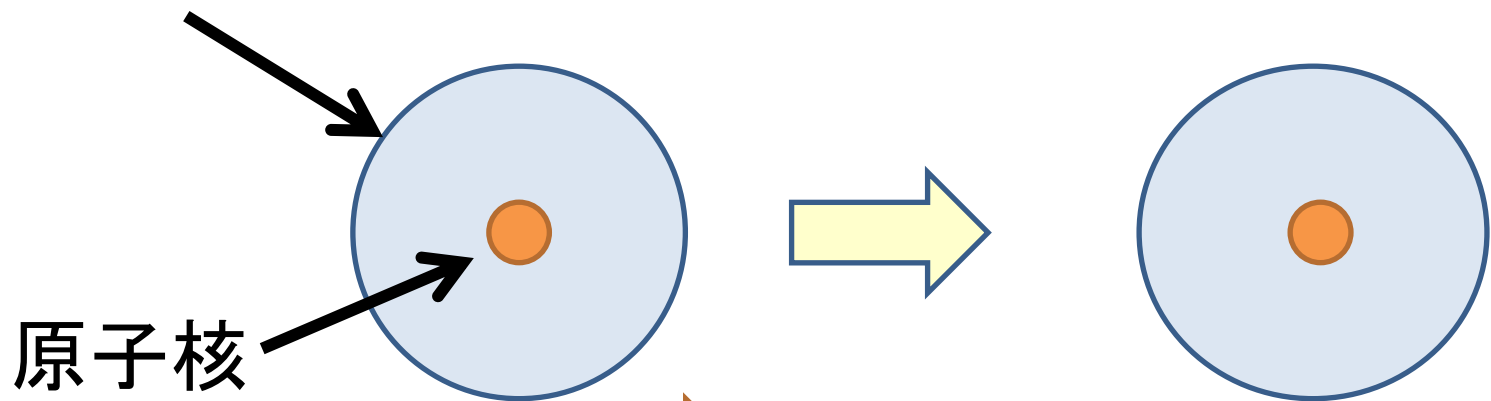
臭素に電子を引っ張られて $\delta+$ になった炭素を、
負電荷を持つチオアニオンが攻撃して置換。

このように、電気陰性度は(無機化学に限らず)
化学全般に大きく関わる非常に重要な性質
(有機・生物・物性等で非常に重要)

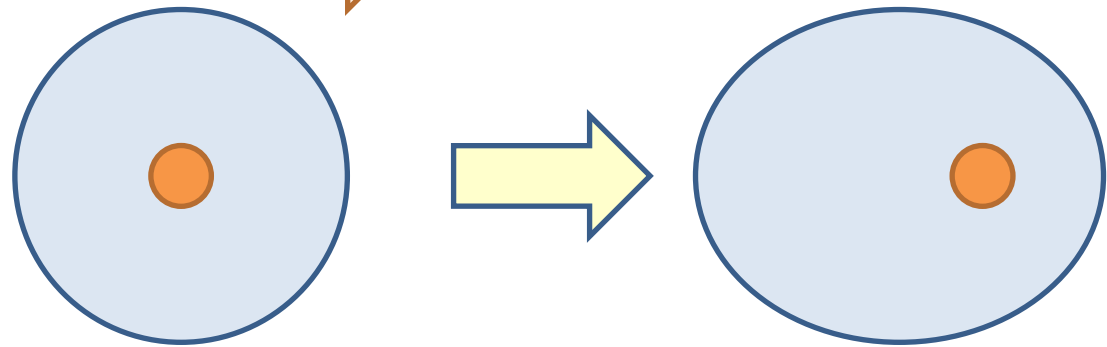
分極率(原子分極率)

分極率：電場をかけたとき、電荷がどの程度偏るか

(最外殻)電子



分極率：小



分極率：大

ちょっと細かい話(わからなければ無視してOK)

電子は「軌道」と言う「決まった形」に分布するはずなのに、なぜその分布がずれることが許されるのだろうか？

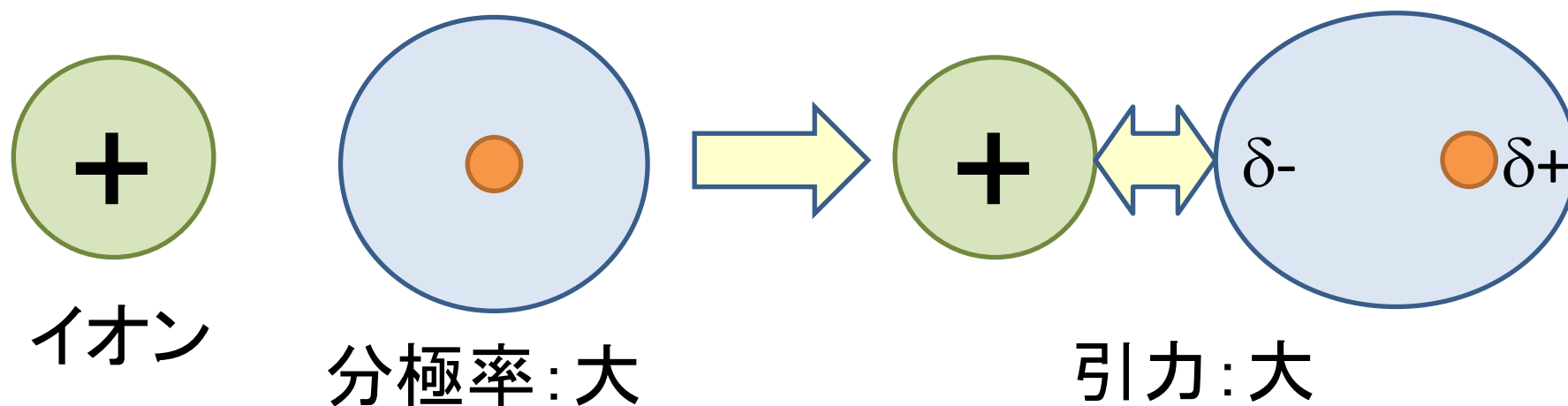
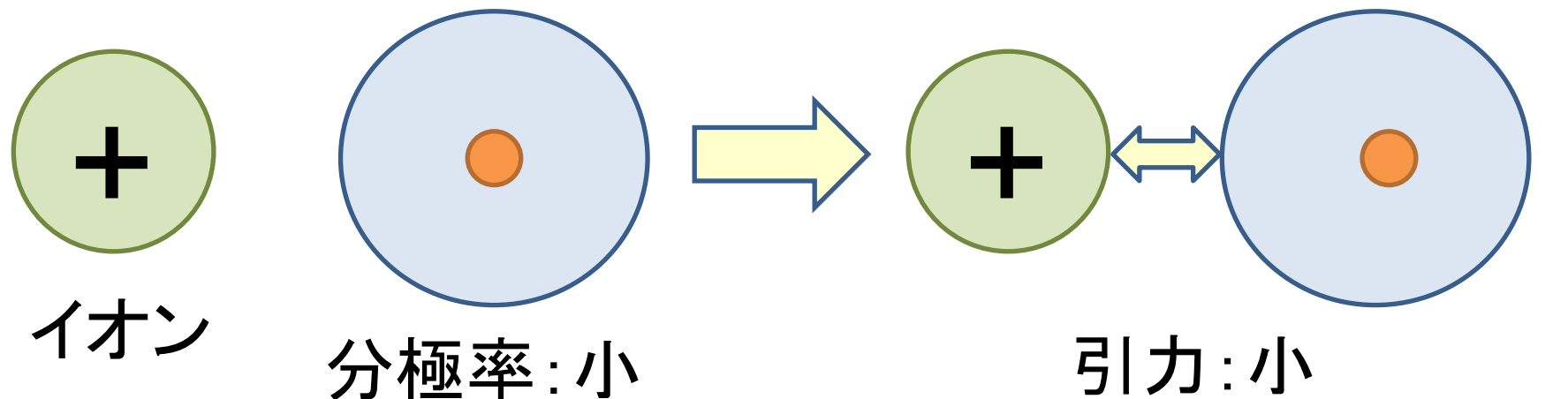
もともと、1s軌道や2p軌道と言った原子軌道は、原子核と電子一つしかないときのシュレディンガー方程式の解である。外部電場を加えているようなときは、本当なら方程式のポテンシャルの項に、原子核によるポテンシャル + 電場によるポテンシャルを入れて解く必要がある。

これをきちんと解けば、「外部電場がある時の軌道」として電子の分布に偏りがある解(電子が移動したかのような軌道)が得られる。

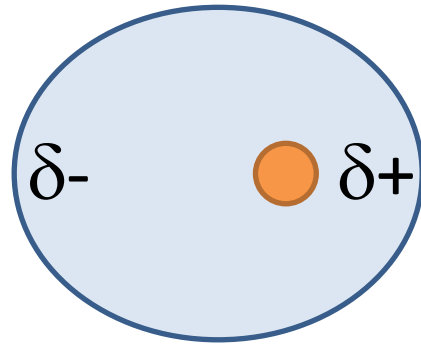
しかしこれをいちいち解くのは困難だ。そこで「元の原子軌道からあまりズレていないだろう」と近似し、「元の軌道が電場に引き寄せられちょっと歪む」と考える。

分極率は、分子間の相互作用に影響する

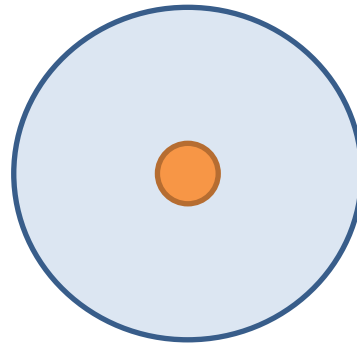
例えば：イオンと中性原子（分子）との相互作用



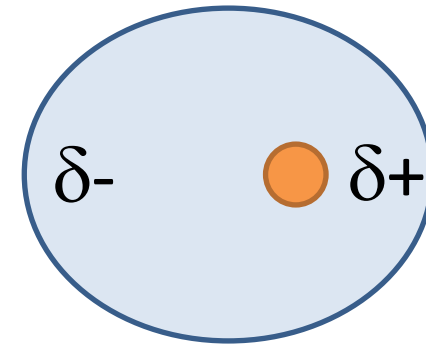
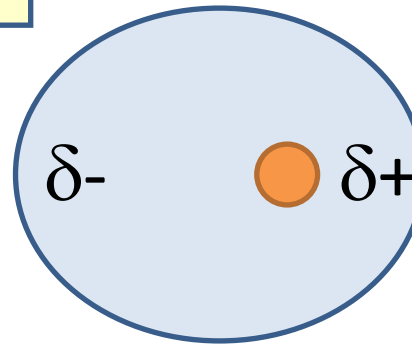
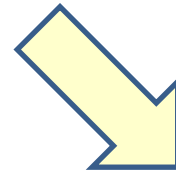
例えば：中性原子(分子)同士の相互作用



①一方の原子が偶然に分極



③引力が働く(分散力)



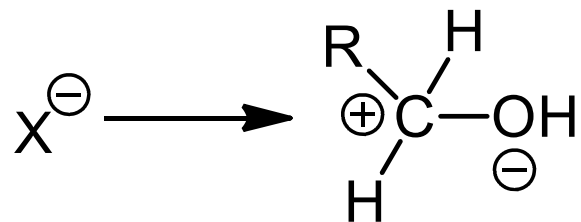
※ファンデルワールス相互作用
(中性分子間の引力)の主な原因

②それに影響され
相手も分極

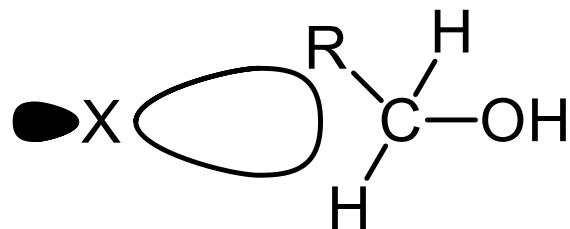
有機反応との関係

分極率が大きい = 軌道が容易に歪む

$\delta+$ の炭素に負イオンが近づき結合を作る反応を考える.



X^- の分極率が大きいと, $C^{\delta+}$ に近づいたときに電子が引っ張られて, 軌道が大きく伸びる.



炭素の軌道との重なりが増え, 結合を作りやすくなる

このように、分極率が大きくなると

分子間での相互作用が強くなる

→ 融点や沸点が上がる

他の原子との結合を作成/切断しやすくなる

→ 有機反応において重要

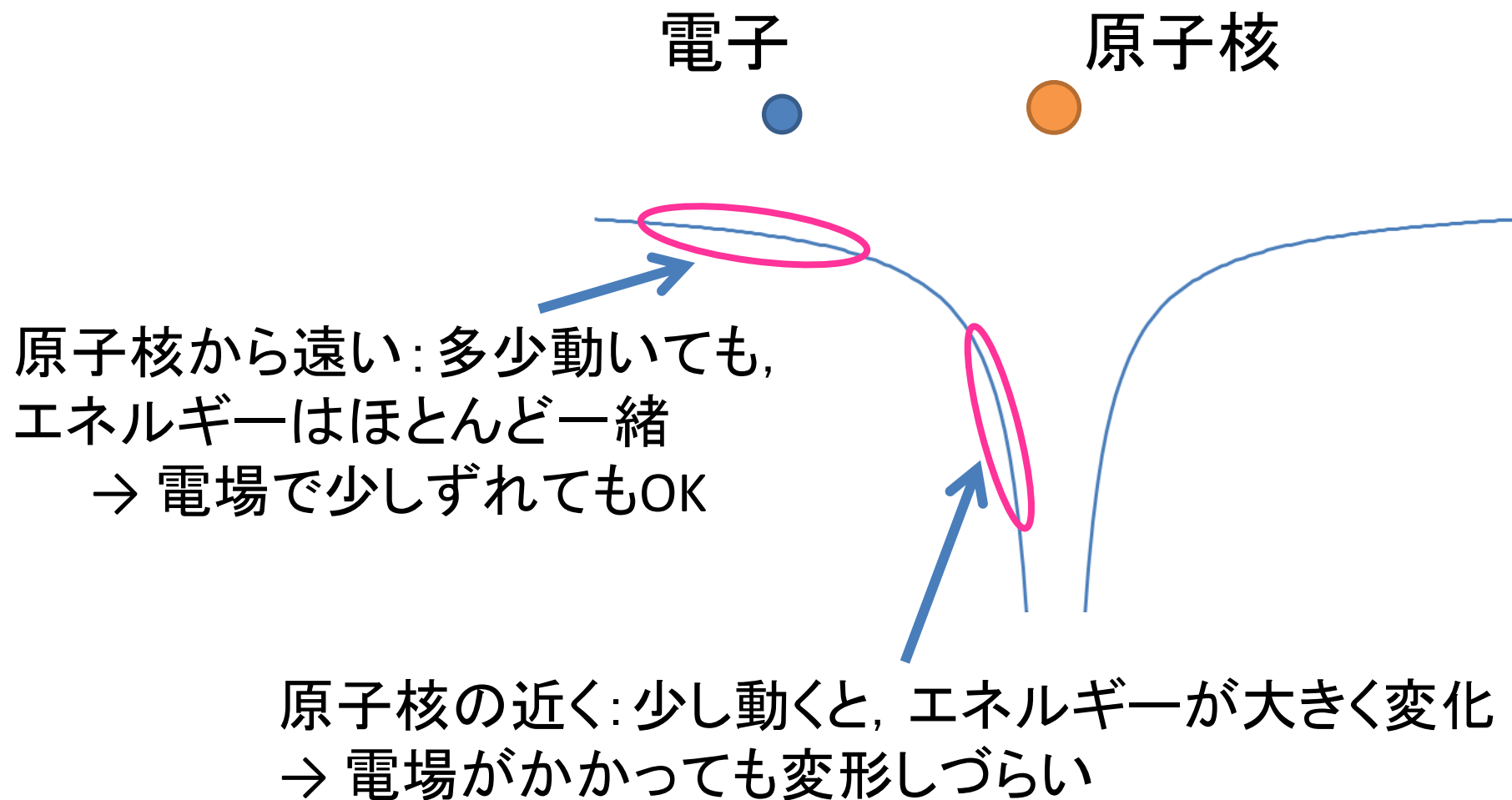
と言った特徴を持つようになる。

では、どんな原子の分極率が大きいのだろうか？

1. ポテンシャルエネルギーの側面から考える

原子核と電子との相互作用 = クーロン力

クーロン力によるポテンシャルエネルギー $\propto 1/r$



電子が原子核から遠い方が、
外からの電場で電子の位置が容易にずれる

電子が原子核から遠い = 主量子数が大きい
(周期表の下の方)

電子の位置が容易にずれる = 分極率が大きい

周期表の下の方ほど、分極率が大きい

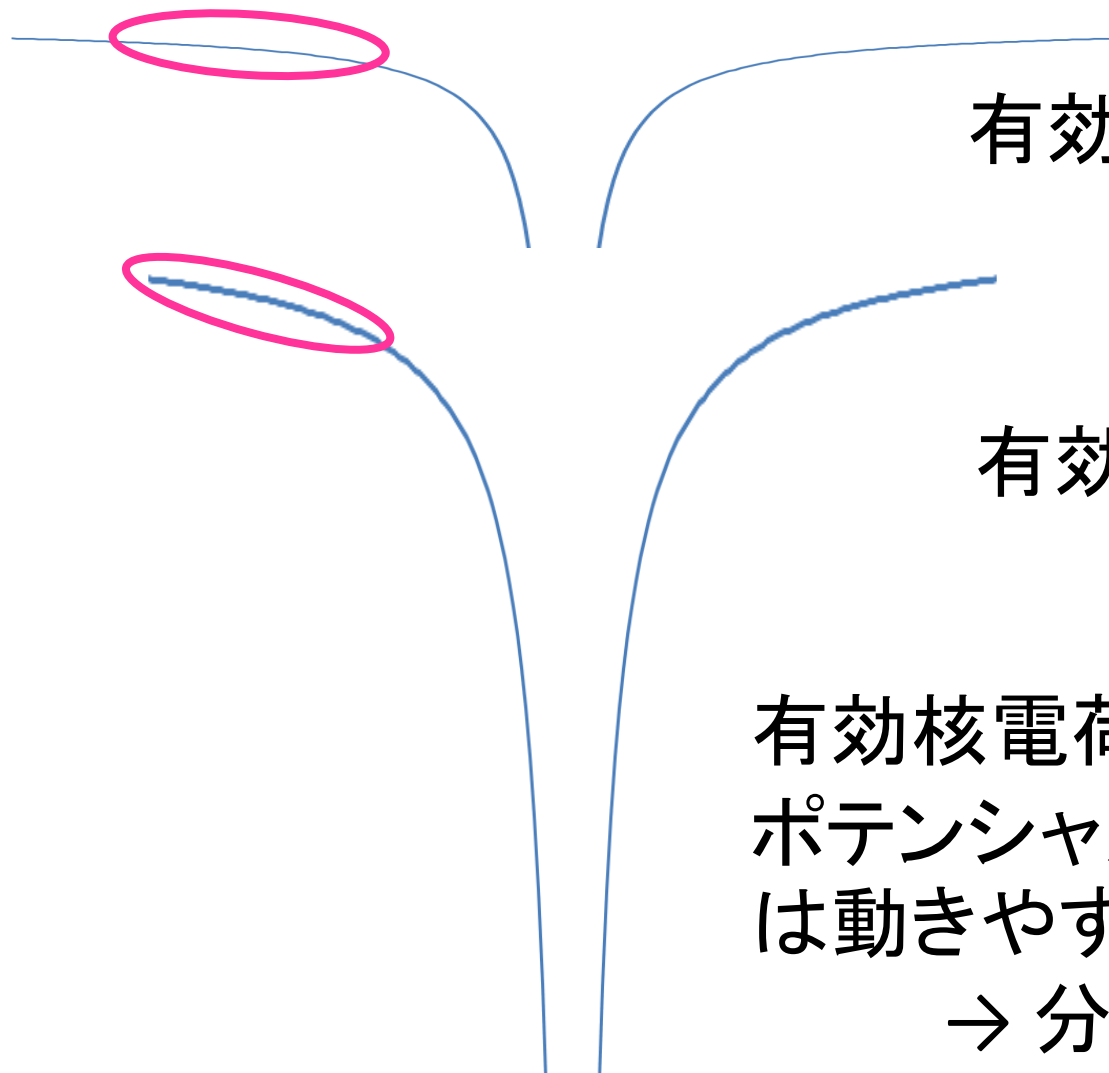
単位：原子単位

H	4.5		
Li	164	Be	38
Na	162	Mg	72
K	290	Ca	160
Rb	318	Sr	199
Cs	400	Ba	273
Fr	(317)	Ra	(246)

"Atomic Static Dipole Polarizabilities", P. Schwerdtfeger より

大まかに、下の原子の方が分極しやすい
(最下段は相対論的効果などのためずれる)

有効核電荷も影響する



有効核電荷: 小

有効核電荷: 大

有効核電荷が小さい方が、
ポテンシャルが平らで電子
は動きやすい

→ 分極率が大きい

有効核電荷が大きい方が、分極率は小さい

周期表の右の方 = 有効核電荷が大きい
→ 分極率が小さい

周期表の左の方 = 有効核電荷が小さい
→ 分極率が大きい

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
164	38	20	11	7.4	6.0	3.8	2.7
(単位: 原子単位)							

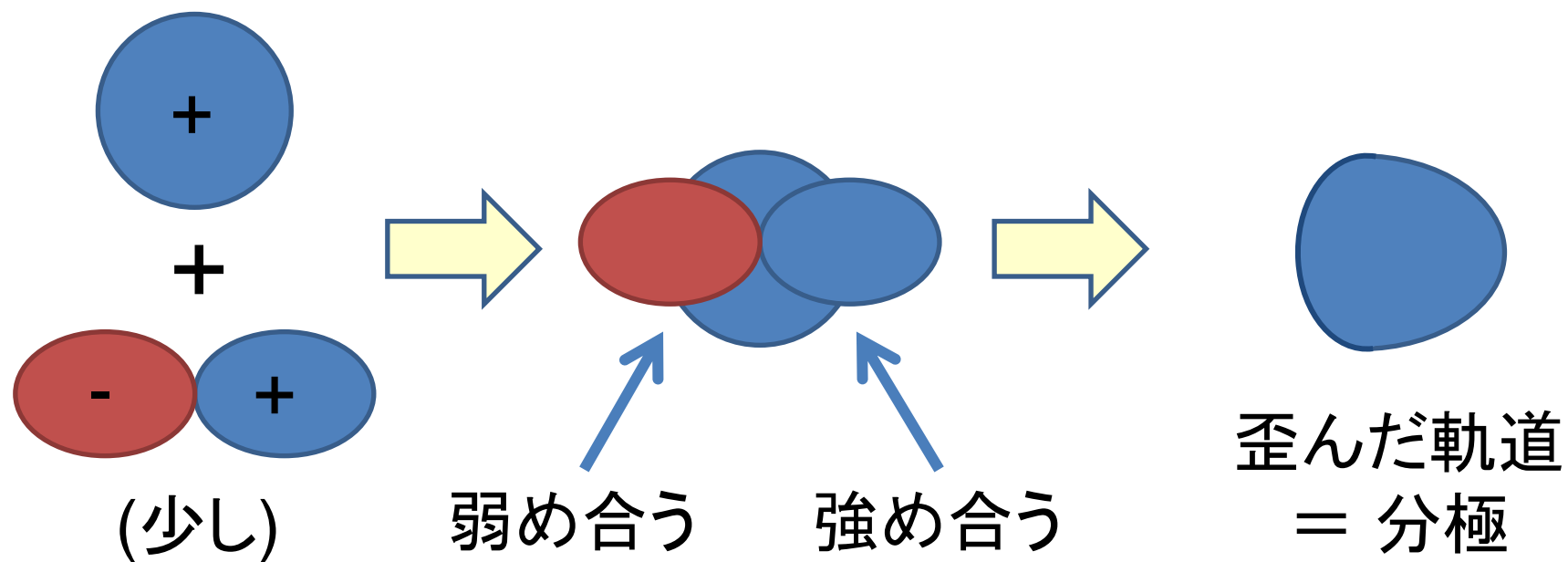
"Atomic Static Dipole Polarizabilities", P. Schwerdtfeger より

2. 軌道の「混成」の面から考えてみる

エネルギーが近い軌道は、外場などが加わると混ざることができる。

例：2s軌道 + 2p軌道 → sp, sp², sp³混成軌道,

例えば、2s軌道に、ちょっとだけ2p軌道を加えてみる



このため、近いエネルギーに沢山軌道があると、容易に分極する.

軌道のエネルギーは $1/n^2$ に比例

→ n が大きいほど軌道の間隔は狭い
(エネルギーが近い)

→ 分極しやすい

近いエネルギーに、いろいろな軌道が存在すると分極しやすい。

いろいろな軌道を混ぜられる → 自由に歪む

軌道のエネルギー $E \propto -\frac{1}{n^2}$

主量子数 n が大きいところほど、
次とのエネルギー差が小さい

周期表の下の方ほど分極しやすい

イオンの効果

カチオン(正イオン): 電子への引力が強い

→ 電子を強く束縛

→ 分極しにくい

アニオン(負イオン): 電子間の反発が強い

→ 遮蔽効果が大きくなる

→ 電子と核の束縛が弱い

→ 分極しやすい

どちらも、価数が高いイオンの方が効果が大きい

例: +3価のカチオン → とても分極しにくい

-2価のアニオン → とても分極しやすい

イオンの分極率の実例(単位:原子単位)

	中性	+1価		中性	+1価	+2価
Li	164	→ 0.2	Be	38	→ 24.5	→ 0.05
Na	162	→ 1.0	Mg	72	→ 35	→ 0.48
K	290	→ 5.4	Ca	160	→ 75	→ 3.2
Rb	318	→ 9.1	Sr	199	→ 91	→ 2.8
Cs	400	→ 15.8	Ba	273	→ 124	→ 10.5
Fr	(317)	→ 20.4	Ra	(246)	→ 106	→ 13.4

イオンの分極率の実例2 (単位: 原子単位)

	中性	-1価
F	3.76	→ 16
Cl	14.6	→ 37
Br	21.8	→ 46
I	35	→ 66

E. Bichoutskaia and N.C. Pyper, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9548-9561 (2007)

まとめると, 分極率は

- 周期表の左の方が大きい
- 周期表の下の方が大きい(多分一番重要)
- アニオンになると, 大きくなる
- カチオンになると, 小さくなる

例年、「結合の分極」と「分極率」を混同する学生が結構いますが、両者は別のものです。

- 結合の分極：

結合に使っている電子を結合両側の原子が引っ張り合う結果、外部から何もしていなくても、 $\delta+$ と $\delta-$ が生じる。
電気陰性度の差で決まる。

- 分極率

外から電場をかけたリイオンが近づいたりした時に、今ある電子がどの程度移動するか（どの程度分極が現れやすいか）、を示した量。

本日のポイント

電子親和力: 追加の電子の受け取りやすさ

空いている軌道のエネルギーが低いかどうかが重要

ほぼ周期表の右が大(ハロゲンあたりで最大, 貴ガスは負)

電気陰性度: 結合を作った時の電子を引っ張る強さ

値が大きいと, 結合相手から電子を引っ張る

値の差の大きい原子間での結合 → イオンの

イオン化エネルギーと電子親和力の平均に近い

分極率: 電子の分布がどのくらい変化しやすいか

周期表の左, 下, アニオンは分極しやすい

分極率が大きい → 分子間の相互作用が強い