

電気陰性度について

【L.Pauling による電気陰性度】 Pauling は結合エネルギーの差から電気陰性度を定義した(1932)。

$$(\chi_B - \chi_A)^2 = D_{AB} - \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \quad \text{または} \quad D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}$$

[導出] 分子 AB が共有結合だけの場合、AB の結合エネルギーを

$$\text{結合エネルギー} = \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2}$$

と仮定する。AB のイオン性によるエネルギー増分は

$$\text{結合エネルギーの増分} = D_{AB} - \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2}$$

増分は $A^{+\delta q}B^{-\delta q}$ における $\pm \delta q$ のクーロンエネルギーである。 $\pm \delta q$ は電気陰性度の差によると考えて $\delta q^2 \propto (\chi_B - \chi_A)^2$

よって、結合エネルギーの増分 $= D_{AB} - \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \propto (\chi_B - \chi_A)^2$

【R.S.Mulliken による電気陰性度】 Mulliken は原子のイオン化ポテンシャル(イオン化エネルギー)IP と電子親和力 EA の算術平均として電気陰性度を定義した(1934)。

$$\chi = \frac{IP + EA}{2}$$

[導出]*イオン化ポテンシャル IP が大きい→自分の電子は奪われにくい。

*電子親和力 EA が大きい→相手の電子を奪いやすい。

*従って、IP と EA の合計が大きい原子ほど電子を自分に引きつける力が大きい。

*そこで、上式によって電気陰性度を定義する。

[計算例]フッ素と水素の場合

F の IP は 17.422eV、EA は 3.399eV H の IP は 13.598eV、EA は 0.754eV

この値を見ると、Fの方がHよりも自分の電子はしっかり保持し、相手の電子を取り込もうとしていることが分かる。

電気陰性度を求めると、Fの電気陰性度は10.411に、Hの電気陰性度は7.176になる。

$$\chi_F = \frac{17.422 + 3.399}{2} = 10.411 \quad \chi_H = \frac{13.598 + 0.754}{2} = 7.176$$

【Pauling と Mulliken】

*電気陰性度の値は Pauling と Mulliken で異なる。

*高校の教科書には Pauling の値が載っている。

*両者の変換式が提案されている(Atkins)。

$$\chi_{\text{Pauling}} = 1.35\sqrt{\chi_{\text{Mulliken}}} - 1.37$$