

電気陰性度について

共有結合している原子がその共有電子対を引きつける能力をいう。

希ガスは化学結合をもたないため、電気陰性度が定義されない。

つまり、電気陰性度の値がない。

1. 電気陰性度の差と電荷の片寄り

結合原子間の共有電子対は電気陰性度の大きい方の原子に引きつけられる。

その結果、電気陰性度が大きい方の原子は負の、小さい方の原子は正の電気を帯びる。

つまり、電気陰性度の大きい原子は電氣的に陽性、小さい原子は電氣的に陰性である。

そこで、電荷の片寄りを明確にするために、陽性の大きい原子の元素記号の上には $\delta+$ を、陰性の大きい原子の元素記号の上には $\delta-$ をつけて表すことがある。

たとえば HCl では、電気陰性度の大きさが $H < Cl$ だから、 $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl}$ と表す。

(δ は差や変化を表すギリシャ文字の記号 Δ の小文字で、「多少、幾分、やや」を意味する)

一般に、結合原子間の電気陰性度の差が大きいほどその結合のイオン結合性が大きく、

$\delta+$ の原子は負に帯電した原子と、 $\delta-$ の原子は正に帯電した原子と反応しやすい。

2. 電気陰性度の定義

電気陰性度の定義にはいくつかの種類があるが、

代表的な定義は、マリケンの定義とポーリングの定義である。

マリケンの電気陰性度の定義

陰イオンになりやすい傾向を指標にし、

原子のイオン化エネルギーと電子親和力の相加平均を電気陰性度と定義した。

$$X = \frac{E_I + E_A}{2} \text{ [eV]}$$

X : 電気陰性度, E_I : イオン化エネルギー, E_A : 電子親和力

ポーリングの電気陰性度の定義

異なる原子 A と B が結合すると、A と B の間に極性による引力が生じるため、

A-B の結合エネルギー D_{A-B} [eV] は、A-A の結合エネルギー D_{A-A} [eV] と B-B の結合

エネルギー D_{B-B} [eV] の平均値 $\frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})$ [eV] より常に大きい。

ここで、 D_{A-B} と $\frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})$ の差、

すなわち AB 間の極性による結合エネルギーの項を Δ_{A-B} [eV] とおくと、

$$\Delta_{A-B} = D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B}) > 0$$

Δ_{A-B} は原子 A と原子 B の電気陰性度の差が大きいほど大きいと考えたポーリングは、原子 A の電気陰性度 x_A と原子 B の電気陰性度 x_B の差の大きさ $|x_A - x_B|$ を、

$$|x_A - x_B| = \sqrt{\Delta_{A-B}} \text{ と定義し、}$$

さらに、水素の電気陰性度を 2.1 [eV] とおいて電気陰性度の基準値とし、それをもとに、各原子の電気陰性度を決めた。

一般に使用されているのはポーリングの電気陰性度である。

3. 主な非金属元素の電気陰性度（ポーリングの定義より）

化学反応は原子間の電子のやりとりの反応といえるので、

電気陰性度は化学反応、とくに有機化学反応のしくみを理解する上で重要である。

有機化学反応で重要な元素の電気陰性度

$$F(4.0) > O(3.5) > N, Cl(3.0) > Br > C, S, I(2.5) > P, H(2.1)$$

4. 共有結合の化合物を構成する原子の酸化数の決め方と電気陰性度

共有結合性の化合物中の原子の酸化数を決めるときの約束

共有電子対を引き込んだ原子（電気陰性度が大きい方の原子）は、

共有結合相手の原子（電気陰性度が小さい方の原子）から電子を奪ったものと見なし、

電気陰性度の大きい方の原子は相手原子から奪った電子の数だけ酸化数が負に、

電気陰性度の小さい方の原子は相手原子に奪われた電子の数だけ酸化数が正にする。

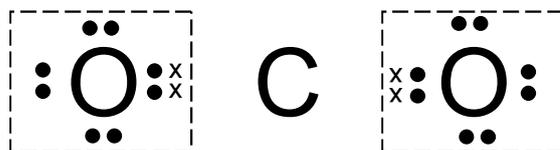
たとえば、 CO_2 の場合、

電気陰性度の大きさが $C < O$ だから、C と O の共有電子対は O に片寄っている。

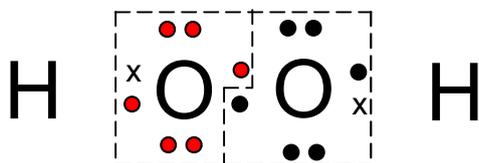
よって、C の 4 個の価電子（下図×）がすべて O に奪われたものとみなし、

C の酸化数は +4。また、各 O は、C の価電子を 2 個ずつ奪ったものとみなし、

それぞれの O の酸化数は -2 となる。



また、同じ原子同士の共有結合の場合、原子間の電気陰性度の差が0だから、共有電子対の片寄りが無い。よって、その結合は原子の酸化数に影響しない。たとえば、 H_2O_2 の場合、それぞれのOはHの価電子を1個奪っただけとみなされるので、その酸化数は-1となる。(Hは価電子を奪われたものとみなされるのでその酸化数は+1)



水素原子の価電子はxで、2つの酸素原子の価電子は赤丸と黒丸で区別して示した。

補足1

原子がとれる最高酸化数・最小酸化数と価電子数

原則として、

原子のとれる最高酸化数は、その原子の価電子数が0になるとき失う電子の数

原子のとれる最小酸化数は、その原子の価電子数が0になるとき獲得する電子の数

たとえば、Nは価電子数が5だから、価電子数が0になるとき、

5個の価電子を失って0になる場合と、3個の電子を得て0になる場合がある。

このとき、前者のNの酸化数は+5、後者のNの酸化数は-3である。

補足2

化合物中のOの酸化数-2とHの酸化数+1を酸化数決定の基準とする理由

Oについては、

Oの化合物が多いことと、Oの電気陰性度はFの次に大きく、

結合相手がFやO以外の場合、共有電子を我が物とし、最小酸化数-2をとることによる。

(Oの価電子数は6だから、価電子数が0になるとき獲得する電子数は2個である)

Hについては、

Hの化合物が多いことと、Hの電気陰性度は主要な非金属元素の中で最も小さい部類に属し、たいていの共有結合相手原子から電子を奪われ、最大酸化数+1をとることによる。

(Hの価電子数は1だから、価電子数が0になるとき奪われる電子数は1個である)

ただし、イオン結合の場合、Hの電気陰性度の方が結合相手の金属原子より大きいので、

Hの酸化数は-1である。