§4.3.　電気陰性度

このプリントと「化学結合の基礎第二版 p. 103 (4-4-3)」をお使い下さい。
p.39, 表 4.2 の脚注で、「下段: Allred の値」という表現は適切ではなく、
下段の数値こそが現在推奨される Pauling の値です（本プリントの Table 2 です）。

表面科学 Vol. 22, No. 12, pp. 831−833, 2001

談　話　室

Pauling の電気陰性度：日本−欧米ダブルスタンダード!?

吉　武　道　子
物質・材料研究機構
ナノマテリアル研究所

日本化学会編「改訂 4 版 化学便覧 基礎編 II」（平成 5 年改訂）631 ページに掲載されているものを **Table 1** に示した（出典は文献 1））。**Table 2** に示したのは，欧米のポピュラーな教科書[2]に掲載されている数値を周期表の形にしたものである。Table 2 では，1 つの元素に対し複数の電気陰性度が与えられている場合がある。この際，表の一番上にある数字の原子価での電気陰性度を原則とし，別の原子価における値は右肩にその原子価を示して掲載している。2 つの表の数値はだいたいのところは似た値だが，違う点がいくつかある。2 つの表の間で電気陰性度が 0.2 以上異なっている元素をその差とともにあげると，Ga と Ge が 0.2，Mo が 0.36，W が 0.66，U が 0.32 の違いとなっている。

(中略)

このような違いの原因について述べる前に，Pauling の電気陰性度とはどのようにして求められるのかについて触れる。分子 AB の結合エネルギー E(AB) は，分子 AA の結合エネルギー E(AA) と分子 BB の結合エネルギー E（BB）の平均よりも大きい。AB の結合が理想的共有結合ならば E(AB) はこの平均の値になるはずで，それより大きい部分は原子 A と B が少しイオン化していて原子間に静電引力が働くためと考える。この静電エネルギーの寄与は 2 つの原子間の「電気陰性度」の差の二乗に比例するとして，Pauling は下の式で電気陰性度を定義した[1]。

$$E(AB)=\{E(AA)+E(BB)\}/2+96.48(\chi_A-\chi_B)^2$$

ここで，χ_A，χ_B はそれぞれ，A と B の電気陰性度である。また，上の式は，結合エネルギーを［kJ/mol］で表したもので，係数 96.48 は 1 eV＝96.48 kJ/mol であるところから来ている。E(AB)−{E(AA)＋E(BB)}/2 は AB の生成熱なので，熱化学データから電気陰性度の相対値を求めることができ，その値が表になっている。昔は生成熱を kcal/mol で表記することが一般的だったので，Pauling の著書では，係数は kcal/mol からの換算係数 23.06 になっている。

さて，2 つの表の違いであるが，日本の Yahoo JAPAN から検索されたウェブサイトでは，化学便覧同様，Pauling の著書[1]から電気陰性度の値が採られていることが多いと考えられる。一方，Pauling の著書出版の翌年，A.L. Allred がより新しい多くの熱化学データから Pauling の提唱した計算方法で電気陰性度の計算を行って電気陰性度の表を発表している[3]。電気陰性度には Pauling が提唱した方法以外にも，Mulliken の方法[4]を始めいくつもの異なる定義方法があり，欧米では，Pauling の電気陰性度というのは，「Pauling の著書に記載されている電気陰性度」ではなく，「Pauling の方法により計算された電気陰性度」という意味に用いられているようである。したがって，電気陰性度の値そのものは，Pauling の本が出版された後も，より多くの化合物における結合エネルギーの値を用いて改訂されている。欧米の教科書には改訂後の値が記載されており，Yahoo USA から検索されたウェブサイトにもその値が採用されていると考えられる。付け加えると，日本語の無機化学の教科書でも，欧米の本を翻訳したものでは欧米タイプの値を掲載している。

おまけとして付け加えると，時として W の電気陰性度として 1.4 という値もみられる。これは Allred-Rochow の値[5]と呼ばれるもので，多くの元素について Pauling の著書の値と近いが，計算方法が異なる。細かく見るといろいろな表が出回っており，出典がわかっているものでは文献 6）などがある。

最後に，Table 1 と Table 2 のどちらの値を使うべきかであるが，結論を先に言えば Table 2 の値を使うのが妥当である。より多くの化合物における結合エネルギーの値を用いて計算されたというだけでなく，得られた値が元素の本質をより表していると考えられるからである。電気陰性度の全体的な傾向は，周期表の右上ほど大きく，左下ほど小さい。したがって，同じ周期では左から右に単調に増加し，同じ族では上から下へ単調に減少すると予測される。ところが，この傾向に当てはまらないところがいくつかある。遷移金属 Sc-Zn，Y-Cd，La-Hg の横方向（以上，Table 1，Table 2 とも）と，B-Al-Ga-In-Tl,

Table 1　日本化学会編「改訂 4 版 化学便覧 基礎編Ⅱ」掲載の Pauling の電気陰性度.

Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La-Lu	Hr	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

Table 2　欧米の教科書[2]に掲載されている Pauling の電気陰性度.

I	II	III	II	II	II	II	II	II	II	I	II	III	IV	III	II	I	0
H																	He
2.2																	—
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	—
Na	Ma											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
							1.96^{III}			2.00^{II}							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.22	1.33		2.16	1.9	2.2	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.1	2.66	2.60
				1.6^{V}	2.19^{III}								1.80^{II}				
					2.24^{IV}												
					2.27^{V}												
					2.35^{VI}												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89	1.10	1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	2.0	2.2	—
												1.62^{I}	1.87^{II}				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
0.7	0.9	1.1															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.12	1.13	1.14	—	1.17	—	1.20	—	1.22	1.23	1.24	1.25	—	1.27
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	—

C-Si-Ge-Sn-Pb の縦方向（Table 2）である。全体的傾向に合致しない上記の部分では，原子半径や化学的性質などが周期表での「同じ周期では左から右に，同じ族では上から下へ単調に変化する」というルールからはずれることが知られている。その原因は，電子の数が増えて行く時に，3 d や 4 f という最外殻ではない内側の電子軌道に電子が入っていくことによるもので，遷移金属収縮（d 軌道に電子が入る時），ランタノイド収縮（f 軌道に電子が入る時）と呼ばれている。詳しくは無機化学の教科書を参照していただきたいが，Table 2 の電気陰性度の値は，上記の効果がより正しく反映されており，各元素の化学的挙動とより良い一致を示していると評価されている[7]。したがって，Table 2 の値を使うのがお勧めであり，日本の便覧やウェブサイトに掲載されている Pauling の著書から採用した値は Table 2 の値に修正されることが望ましいと考える。

文　献

1) L. Pauling: “The Nature of the Chemical Bond”, 3rd edition (Cornell University Press, New York, 1960) (オリジナルの論文は，L. Pauling: J. Am. Chem. Soc. **54**, 3570 (1932)，著書の初版は 1939 年)
2) J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter: “Inorganic Chemistry－principles of structure and reactivity”, 4th ed. (Hapere Collins, New York, 1993).
3) A.L. Allred and J. Inorg: Nucl. Chem. **17**, 215 (1961).
4) R.S. Mulliken: J. Chem. Phys. **2**, 782 (1934); **3**, 573 (1935).
5) A.L. Allred and E.G. Rochow: J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 264 (1958).
6) W. Gordy and W.J.O. Thomas: J. Chem. Phys. **24**, 439 (1956). Pauling が初めて電気陰性度を提案してから 1955 年までの電気陰性度の歴史や，仕事関数との比較が参考になる。
7) B.E. Douglas, D.H. McDaniel and J.J. Alexander: “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1983).