

研究简报

电负性研究(II)—氢的电负性

杨立新

(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

关键词: 电负性概念 计算方法 氢的电负性
分类号: O613.2 O641.13

氢的电负性值是氢元素性质的重要参数, 1932年 Pauling^[1-3] 定量确定氢的相对电负性值等于 2.1, 1961年 Allred^[4, 5] 用更准确的实验数据对 Pauling 电负性标度进行了修正, 氢的电负性值被确定为 2.2, 目前这两个数值都在采用。元素的电负性值是与元素的性质紧密相关的, 一个合适的电负性标度应该至少反映所有重要元素的电负性值, 氢的化合物比任何其它元素都多, 理应有一个基本的准确电负性值, 然而一些电负性标度中却缺乏这样的数据。在 Murphy 等四人^[6] 最近发表的论文中, 对 Pauling 电负性标度又进行了深入考查与评价, 并提出了一个可接受的电负性标度所需要达到的 9 项指标, Sproul^[7] 也对 15 个电负性标度用 311 种二元化合物的金属性、共价性、离子性进行了评价。无疑元素的各种物理的、化学的性质与元素的电负性值不发生歧义, 并充分反映元素性质的独立性、特殊性, 恰如其分地反映各种现象并进行解释, 是评价电负性标度的必备依据, 而不至于在个别元素的电负性数值上造成一些似是而非的混乱境况是十分重要的。

对于氢的电负性, 我国学者袁汉杰^[8] 早在 1964 年建立的电负性标度中, 所获得的结果就与 Pauling 的氢电负性值相差颇大, 等于 1.59; 1990 年 Luo 和 Benson^[9] 在比较多种电负性标度与有机物标准生成焓的相关性时, 氢的电负性值在相关图中总是呈现“异常”, 他们在对氢原子半径进行修正后认为氢的电负性值应等于 1.63。而印度科学家 Mande 等人^[10]

认为氢电负性的评定一直是个困难的问题, 他们从第 IA 族元素的电负性值随原子序数的变化, 外推得到氢的电负性值等于 1.29 ± 0.02 。莫亦荣^[11] 认为在 Pauling 等电负性标度中对氢的电负性的计算是偏高了, 如果考虑计算中的一些误差, 则可确定氢原子电负性在 1.50 ~ 1.70 之间。而喻典、陈志达等^[12] 最近用密度泛函理论提出来的元素电负性标度中, 氢的电负性值换算成 Pauling 电负性等于 2.70, 又比通常值偏高。作者认为现有的 Pauling 氢电负性值与氢的性质并不完全相符, 举一反三例如图 1 所示。在 PH_3 、 AsH_3 、 SbH_3 三种分子中成键原子的 Pauling 电负性值 (χ_p) 之差依次为 0.0、0.1、0.2, 而其分子的偶极矩大小分别是 0.57、0.18、0.12 (D), 偶极矩变化的顺序与元素电负性之差增大的顺序正好相反, 彼此矛盾。另外用氢的 Pauling 电负性值也很难说明氢在金属氢化物中的行为和现象等问题。氢是元素

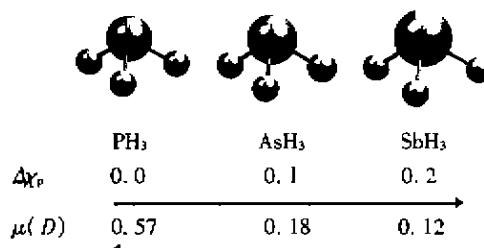


图1 同族三种氢化物分子构型中由 $\Delta\chi_p$ 值反映的化学键极性与分子偶极矩之间的相反关系

Fig. 1 Opposite relation between the polarity of chemical bond reflected by $\Delta\chi_p$ and the dipole moment of molecule in the molecular configuration of three kinds of hydride as same a group

收稿日期: 2001-08-23。收修改稿日期: 2001-10-16。

湖南省教委资助项目 (No. 99C112)。

E-mail: ylx@xtu.edu.cn

作者: 杨立新, 男, 40岁, 硕士, 副教授, 研究方向: 物理无机化学。

周期表中位置最特殊的非金属元素,但在过渡金属氢化物中又表现出金属性,特别是近年来金属氢的研究受到广泛重视并且取得显著进展^[13-16],这些都是应与氢的电负性数值相联系的。本文在用有效核电荷数法建立元素电负性新标度的基础上^[17],提出了电负性新概念,通过氢元素和氢分子等若干实例对氢的电负性值计算方法进行了深入研究。

1 电负性新概念与计算公式

在各种电负性标度方法中,现在人们倾向于希望元素电负性象原子序数、原子质量、电离能或电子亲和能一样,是孤立原子所独有的性质,而且这个性质随元素价态而异^[18]。然而人们在计算电负性标度时往往又是依据原子在分子或晶体中的具体数据确定的,并且希望了解具体环境下的电负性值,因此本文认为把电负性概念区分为元素电负性和原子电负性是十分有必要的,两者的差别不容忽视和混淆。

本文依据有效核电荷数法认为元素电负性值是指原子在抽象出来的典型价键结构中,只考虑自身价键轨道能量计算出来的电负性值,是元素在特定价态或杂化结构中的代表值,是孤立原子单方面吸引价键电子能力大小的量度;而原子电负性值是指原子在真实价键结构中,根据成键原子价层电子能量、键能和键角等数据计算得到的价键轨道能量确定的电负性值,是共享电子被核吸引的电负性均衡值。

作者根据价电子类氢原子模型^[17]提出的电负性计算公式是:

$$\chi = 0.4123 \sqrt{-E_v} \quad (1)$$

式中 χ 表示电负性值, E_v 表示价键轨道的能量,表明电负性值与价键轨道能量的绝对值的平方根成正比。此式既适合于元素电负性值的计算,在考虑原子间的成键作用后也适合于原子电负性值的计算。

2 结果和讨论

2.1 氢的元素电负性

对于氢元素,核外只有一个电子,没有其它核外电子作为第三者产生影响,受到的有效核电荷数等于 1, $E_v = -I_1 = -13.598\text{eV}$, 将此值代入(1)式,则氢的元素电负性值 $\chi_H = 1.52$, 此值正好落在莫亦荣指出的电负性范围之内。

2.2 氢的原子电负性

氢的原子电负性值与真实化学环境有关,因分子不同而异,键合原子亚层轨道的能量以及杂化情况对氢影响很大。当两个成键原子的中心力场不一致时,价层电子的配对或共享将使得两个核对成键电子对的吸引力相等、受到的有效核电荷数也必然相同,因此成键轨道的电负性值趋于平衡,一个原子的电负性值上升,另一个原子的电负性值下降,最后达到相等,这就是 Sanderson 电负性均衡原理。氢的原子电负性值计算实例如下:

对于氢分子, 键能 $E_b = 436\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_v = -(2I_H + E_b)/2 = -(2 \times 13.598 + 436/96.485)/2 = -15.858(\text{eV})$, $\therefore \chi_{H,H} = 1.64$ 。对于甲烷分子, $E_b = 411\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_c(sp^3) = -(I_1 + I_2 + I_3 + I_4)/4 = -37.006\text{eV}$, $E_{v,CH_4} = -(37.006 + 13.598 + 411/96.485)/2 = -27.432(\text{eV})$, $\chi_{H,CH_4} = 2.16$ 。

对于氨分子, $E_b = 386\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\angle HNH = 107^\circ 18'$, $E_v = -(I_4 + I_5)/2 = -87.682\text{eV}$, 电子配对成键后的 p 亚层能量 $E_p' = -(I_1 + I_2 + I_3 + 3I_H + 3E_b)/6 = -24.064\text{eV}$, 由杂化轨道成分与化学键夹角的关系式:

$$\cos \theta = -\alpha/(1-\alpha) \quad (2)$$

可以计算出成键、非键轨道由 s 、 p 轨道组成的杂化百分数, 成键轨道中 $\alpha = 0.2292$, $1-\alpha = 0.7708$, 则 $E_{v,成键} = -(87.682 \times 0.2292 + 24.064 \times 0.7708) = -38.646(\text{eV})$, $\therefore \chi_{H,NH_3} = \chi_{成键} = 2.56$ 。非键轨道中 $\alpha = 0.3124$, $1-\alpha = 0.6876$, 则 $E_{v,非键} = -(87.682 \times 0.3124 + 24.064 \times 0.6876) = -43.936(\text{eV})$, $\therefore \chi_{非键} = 2.73$ 。

对于水分子, $E_b = 459\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\angle HOH = 104^\circ 45'$, $E_v = -(I_5 + I_6)/2 = -126.009\text{eV}$, $E_p' = -(I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + 2I_H + 2E_b)/6 = -36.299\text{eV}$, 由(2)式计算出成键、非键轨道的杂化百分数, 成键轨道中 $\alpha = 0.2029$, $1-\alpha = 0.7971$, 则 $E_{v,成键} = -(126.009 \times 0.2029 + 36.299 \times 0.7971) = -54.504(\text{eV})$, $\therefore \chi_{H,H_2O} = \chi_{成键} = 3.04$ 。非键轨道中 $\alpha = 0.2971$, $1-\alpha = 0.7029$, 则 $E_{v,非键} = -(126.009 \times 0.2971 + 36.299 \times 0.7029) = -62.949(\text{eV})$, $\therefore \chi_{非键} = 3.27$ 。

表 1 中列出了氢和 16 种氢化物分子中价键轨道的电负性值。键合氢原子的核外电子与中心原子组成共享的价层, 价层电子云的分布由中心原子的杂化结构决定, 根据 E_s 、 E_p 、键能和键角的数据可以

计算出分子中氢原子的电负性值,在此等于成键轨道的电负性值,依据中心原子非键轨道的能量也可以计算出非键轨道的电负性值,反映了核对孤对电子的吸引能力。从计算可知甲烷中氢的原子电负性值等于 2.16 与 χ_p 值接近,氢分子中氢的原子电负性值由于成键效应等于 1.64 大于氢的元素电负性值。表 1 中卤化氢的原子电负性值是把卤原子的杂化形态分别按 sp^3 或 p^3 处理后得到的近似值。对表 1 中 17 种分子的成键轨道的电负性值进行算术平均,其值正好等于 2.20,这表明 Pauling 对氢的电负性取值只是相当于部分氢化物中氢原子电负性的平均值。

表 2 中列出了 9 种碱金属、碱土金属氢化物中氢原子的电负性值,它是由成键原子价层电子的电离能和晶格焓确定的,其中晶格焓由 Born-Haber 循

环法求出。可以看出氢在这些化合物中的原子电负性值都比较小,碱金属第一电离能最小,导致价层电子的平均能量小于氢的第一电离能。因此碱金属氢化物中氢的原子电负性值比氢的元素电负性值还小。这与氢在其中呈现负电性、氢与不同原子结合时表现出来的显著性质差别是一致的。氢的原子电负性概念,对解释氢化物中化学键的极性,碱土金属氢化物 BeH_2 、 MgH_2 的特殊性和共价性, F、O、N、C 与 H 形成氢键的能力,过渡金属 Pd、Pt 对氢分子的离解作用和催化加氢作用等等都有比较明确的指导意义。

2.3 $\text{AlH}_3(\text{c})$ 、 B_2H_6 中的氢原子电负性值

在氢化铝晶体中,铝原子以八面体方式为氢原子所围绕,并通过非线型氢桥 Al-H-Al 连结在一起。其中三个氢距中心铝的距离近些,另三个氢距中

表 1 氢和 16 种氢化物分子的价键轨道电负性值

Table 1 Electronegativity Values of the Valence Bond Orbital of H_2 and 16 Kinds of Hydride Molecule

molecule	$-E_1/\text{eV}$	$-E_2/\text{eV}$	bond energy/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	bond angle	χ_{bonding}	$\chi_{\text{nonbonding}}$
H_2	13.598		436		1.64	
CH_4	56.191	17.822	411	$109^\circ 28'$	2.16	
SiH_4	39.317	12.249	318	$109^\circ 28'$	1.90	
GeH_4	39.969	11.917	287	$109^\circ 28'$	1.90	
SnH_4	35.619	10.988	253	$109^\circ 28'$	1.83	
NH_3	87.682	30.528	386	$107^\circ 18'$	2.56	2.73
PH_3	58.235	20.153	322	$93^\circ 30'$	1.88	2.96
AsH_3	56.38	18.933	279	$91^\circ 50'$	1.79	3.00
SbH_3	50.1	16.813	255	$91^\circ 18'$	1.71	2.85
H_2O	126.009	45.271	459	$104^\circ 45'$	3.04	3.27
H_2S	80.324	28.927	363	$92^\circ 13'$	2.15	2.93
H_2Se	75.0	26.177	305	$90^\circ 55'$	2.01	2.86
H_2Te	64.73	23.24	268	$90^\circ 25'$	1.90	2.69
HF	171.176	63.297	565		3.80(sp^3)	
HCl	105.61	39.53	428		2.47(p^3)	
HBr	95.8	35.3	362		2.34(p^3)	
HI	90.5	34.1	295		2.30(p^3)	

表 2 9 种碱金属、碱土金属氢化物中氢原子电负性值

Table 2 Atomic Electronegativity Values of Hydrogen in 9 Kinds of Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Hydrides*

hydride	I_1/eV	I_2/eV	$\Delta H_2^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	E , calculating formula	χ_H
LiH	5.392		161	-91.17	$-(I_1 + I_H - \Delta H^\circ + \Delta H_2^\circ + D/2)/2$	1.42
NaH	5.139		109	-56.43	"	1.39
KH	4.341		90	-57.82	"	1.36
RbH	4.177		86	-54.31	"	1.35
CsH	3.894		79	-49.87	"	1.34
MgH_2	7.646	15.035	148	-76.15	$-(I_1 + I_2 + 2I_H - \Delta H^\circ + \Delta H_2^\circ + D)/4$	1.55
CaH_2	6.113	11.872	178	-174.26	"	1.51
SrH_2	5.695	11.030	164	-176.98	"	1.49
BaH_2	5.212	10.004	180	-190.12	"	1.47

* ΔH_2° denotes the atomization heat of metal elementary substance, D denotes the dissociation energy of hydrogen molecule.

心铝的距离稍远,从晶体结构整体来看,铝原子周围的六个氢都处于等同的化学环境中,因此价电子的能量状态相同。已知 $\Delta H_{\text{AlH}_3}^\ominus = -11.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{Al}}^\ominus = 326 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_v = -(I_1 + I_2 + I_3 + 3I_H - \Delta H^\ominus + \Delta H_{\text{Al}}^\ominus + 1.5D)/6$, 将有关数据代入上式, 则 $E_v = -17.389 \text{ eV}$, $\chi_{\text{H-AlH}_3} = \chi_{\text{Al-AlH}_3} = 1.72$ 。

在乙硼烷分子中, $\angle \text{H}_a\text{BH}_c = 121.8^\circ$, $\angle \text{H}_b\text{BH}_d = 96.5^\circ$, $\Delta H_{\text{BH}_3}^\ominus = 35.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{B}}^\ominus = 573 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_v = -(I_2 + I_3)/2 = -31.543 \text{ eV}$, $E_p' = -(I_1 + 3I_H - \Delta H^\ominus/2 + \Delta H_{\text{B}}^\ominus + 1.5D)/4 = -15.406 \text{ eV}$ 。对于 $\text{H}_a\text{-B}$ 键, $E_{v,\text{H}_a} = -(31.543 \times 0.3451 + 15.406 \times 0.6549) = -20.975 (\text{eV})$, $\chi_{\text{H}_a} = 1.89$; 对于 $\text{H}_b\text{-B}$ 键, $E_{v,\text{H}_b} = -(31.543 \times 0.3098 + 15.406 \times 0.62902) = -20.405 (\text{eV})$, $\chi_{\text{H}_b} = 1.86$ 。从 $\text{H}_a\text{-B}$ 键轨道的杂化成分可以确定 $\text{H}_b\text{-B}$ 键轨道的杂化成分, 但 $\angle \text{H}_b\text{BH}_d$ 的实际测定值比理论计算值 100.6° 要小, 表明 B-H_b 键发生了一定程度的弯曲, 桥氢原子的电负性值略小于端氢原子的电负性值, 因此乙硼烷在热分解中氢桥键更易破裂。

3 结 论

从上可以看出, 氢的电负性数值表现出特殊性, 其元素电负性值与原子电负性值相差较大, 以往都归因于氢的原子半径随键合原子种类的变化而变化, 在传统的和备受关注的密度泛函理论确定的电负性标度中, 氢的电负性值或被元素性质即各种结构参数的平均性所掩盖, 或者受其电负性定义的限制而未能充分体现氢元素性质的准确特征, 因此不能赋予氢合适的电负性数值大小。本文正是在坚持这一观点的基础上, 明确提出和区分了元素电负性和原子电负性两个概念的含义, 并用同一公式给出了简便的计算方法, 对阐明物质的本性具有重要作用。本文确定的氢电负性值与作者建立的电负性标

度构成了一个完备统一的整体。

参 考 文 献

- [1] Pauling L. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 3570.
- [2] Pauling L., Sherman J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1450.
- [3] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press: Ithaca, N. Y., **1960**, Chapter 3.
- [4] Allred A. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, *17*, 215.
- [5] Allen L. C., Huheey J. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, *42*, 1523.
- [6] Murphy L. R., Meek T. L., Allred A. L., Allen L. C. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 5867.
- [7] Sproul G. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 6699.
- [8] YUAN Han-Jie (袁汉杰) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1964**, *30*, 341.
- [9] Luo Y. R., Benson S. W. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 914.
- [10] Mande C., Sarode P. R., Deshpande S. D. *J. Indian Chem. Soc.*, **1993**, *70*, 919.
- [11] MO Yi-Rong (莫亦荣) *Daxue Huaxue (Univ. Chem.)*, **1993**, *8*, 15.
- [12] YU Dian (喻 典), CHEN Zhu-Da (陈志达), WANG Fan (王 繁), LI Shu-Zhou (李述周) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. Chim. Sin.)*, **2001**, *17*, 15.
- [13] ZHOU Mao-Tang (周茂堂) *Cailiao Yanyu Xuebao (Chinese J. Mat. Res.)*, **1994**, *8*, 289.
- [14] YANG Shi-Qing (杨仕清), GOU Qing-Quan (苟清泉) *Daziran Tansuo (Expor. Nat.)*, **1994**, *13*, 19.
- [15] Mao H. K., Hemley R. J. *Rev. Mod. Phys.*, **1994**, *66*, 671.
- [16] Nellis W. J. *Planet. Space Sci.*, **2000**, *48*, 671.
- [17] YANG Li-Xin (杨立新) *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **2001**, *20*, 138.
- [18] LI Guo-Sheng (李国胜), ZHENG Neng-Wu (郑能武) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1994**, *52*, 448.

Electronegativity (II) —The Electronegativity of Hydrogen

YANG Li-Xin

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

On the basis of having established the new scale of the elemental electronegativity by the effective nuclear charge number method, this article proposed the new concept of electronegativity, pointed out the difference between the atomic electronegativity and the elemental electronegativity, and discussed the method of calculating the electronegativity of hydrogen still further.

The atomic electronegativity values of hydrogen were calculated in detail for more than twenty kinds of hydride of ionic type or covalent type. The elemental electronegativity value of hydrogen was equal to 1.52, and its atomic electronegativity value varied with the molecule and fluctuated within the limits of numerical value. The energy and hybrid degree of the subshell orbitals of the linked atom had much influence on the atomic electronegativity value of hydrogen.

In this paper, the elemental electronegativity value referred to that value of the atom in abstracted typical valence bond structure which was calculated by the energy of the valence bond orbital itself only taken into account, being the representative value of the element in specific valence state or hybrid structure, and being a measure of the capacity that an isolated atom attracted the valence bond electron unilaterally; whereas the atomic electronegativity value referred to that value of the atom in real valence bond structure which was determined by the energy of the valence bond orbital calculated by the data of the energy of the valence shell electron of the bonding atom, the bond energy, the bond angle and so on, being the electronegativity equalization value of the shared electron attracted by nuclei.

Keywords: electronegativity concept calculating method the electronegativity of hydrogen