

一种价态元素电负性的新标度

喻 典

(重庆师范大学化学学院, 重庆 400047)

摘要: 本文利用原子的价层轨道能、共价半径和有效主量子数为主要参数, 以静电力为基础计算了价态元素电负性, 本文计算了 78 种元素常见价态的电负性, 由此, 产生了一套价态元素电负性的新标度, 其计算公式为:

$$X_{\text{y}} = 0.070n^* \frac{(-\sum E_i)^{\frac{1}{2}}}{r_c^2} + 0.820$$

式中 E_i 为原子的价层轨道能, r_c 为原子的共价半径, n^* 为有效主量子数。该标度不但容易理解和计算, 而且标度值比已有的文献值更接近传统的鲍林电负性值。此外, 该标度值的相对大小还能反映配合物的稳定性, 过渡金属收缩和镧系元素收缩等性质。

关键词: 价态元素电负性; 原子价层轨道能; 原子共价半径

中图分类号: O612

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-0955-05

A New Set of Electronegativities of Elements in Valence States

YU Dian

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047)

Abstract: The electronegativities of 78 elements in valence states are calculated on the basis of electrostatic force by using the observed energies of valence orbitals of atoms, the covalent radius and the effective principal quantum number as main parameters. The evaluation of the electronegativity (X_{y}) of an element in valence state is given as follows:

$$X_{\text{y}} = 0.070n^* \frac{(-\sum E_i)^{\frac{1}{2}}}{r_c^2} + 0.820$$

Where E_i is the energy of the i th valence orbital of an atom, r_c is the covalent radius, n^* is the effective principal quantum number. This leads to a new set of electronegativities of elements in valence states for those elements in the periodic table that can be easily calculated and understood. And such values are in substantially better agreement with traditional Pauling values than those of electronegativities of elements listed in literatures. The ligand field stabilization, the transition-metal contraction, and the lanthanide contraction are reflected in the relative values of the electronegativity scale.

Key words: electronegativities of elements in valence states; energy of valence orbits of atom; covalent radius

电负性是化学中常用的基本概念, 它对理解化学键, 解释化学反应和元素的基本性质有很大的帮助。自 1932 年鲍林提出元素的电负性概念以来, 人

们从不同角度出發, 已经提出了多种计算元素电负性的方法^[1-5], 但由于从一种化合物或一种键合状态到另一种化合物或另一种键合状态, 元素的电负性

收稿日期: 2004-09-20。收修稿日期: 2005-03-17。

重庆市教委科学技术研究项目(No.040806)。

E-mail: ydydy357@sina.com

作者: 喻 典, 男, 58 岁, 教授; 研究方向: 无机化学教学和理论无机化学研究。

要发生改变,这种改变取决于元素的价态。因此,严格地说,通常使用的元素电负性数据不宜作为元素电负性的准确量度,而应将其作为元素在一定价态范围内电负性的初始值,不同价态进行不同修正。其实,Mulliken 标度^[3]已为价态元素电负性的计算提供了较简单的方法,但用 Mulliken 标度计算价态元素电负性时必须以元素的电子亲和能为参数,由于元素电子亲和能数据的缺乏使该标度的使用受到了一定的限制。文献^[6]提出了计算价态元素电负性的方法,该法使用参数较多,并以元素的电离能为主要参数,在计算时,个别重元素所缺乏的电离能数据是由经验公式计算而得,因而计算电负性所需的数据不但准确性较差,而且使用起来也不方便。为了弥补文献^[6]的不足,本文试用由光谱法测得的元素价层轨道能^[7]取代文献^[6]中的电离能,从而建立了一个计算价态元素电负性的新标度。

1 标度的建立

多电子原子中单电子的薛定谔方程为:

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i$$

在中心场近似下,上式中算子 $\hat{H}_i$ 为:

$$\hat{H}_i = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 - \frac{Z'e^2}{r_i} \right)$$

求解波动方程,按 Slater 的规定得外层电子第 i 级电离能(I_i)为^[6]:

$$I_i = 13.6 \frac{Z^{*2}}{n^2} \quad (1)$$

(1)式中 Z^* 为原子的有效核电荷, n^* 是有效主量子数。由(1)式得:

$$Z^* = n^* \left(\frac{I_i}{13.6} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

定义价态元素电负性为原子的有效核电荷与价电子的静电作用力:

$$F = \frac{Z^* e^2}{r_c^2} \quad (3)$$

式中 Z^* 为原子的有效核电荷, r_c 取共价半径, e 为一个电子的电荷。

代(2)入(3):

$$F = n^* \left(\frac{I_i}{13.6} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^2}{r_c^2} \quad (4)$$

当原子的价态为 i 时, (4)式中的第 i 级电离能 I_i 可近似用 $-\sum E_i$ 代替 (其中 E_i 为原子的价层轨道中第 i 种轨道的能量), 于是(4)式变为:

$$F = n^* \left(-\frac{\sum E_i}{13.6} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^2}{r_c^2}$$

或 $F \propto n^* \frac{(-\sum E_i)^{\frac{1}{2}}}{r_c^2} \quad (5)$

为了与鲍林电负性的数值一致, 经过计算机拟合, 本文提出用以下公式计算价态元素电负性(X_y):

$$X_y = 0.070 n^* \frac{(-\sum E_i)^{\frac{1}{2}}}{r_c^2} + 0.82 \quad (6)$$

式中 E_i 取原子的价层轨道能, 引自文献^[7], r_c 引自文献^[8], 有效主量子数 n^* 与主量子数 n 有如下对应关系^[6]:

n	1	2	3	4	5	6	7
n^*	0.85	1.99	2.89	3.45	3.85	4.36	4.99

2 结果与讨论

本文用(6)式计算了周期表中除稀有气体和放射性元素之外的 78 种元素常见价态的电负性, 为了比较, 个别数据的小数位数被有意多保留了 (见表 1), 表 1 同时列出了 Pauling(X_p) 和 Allred-Rochow(X_a) 标度的电负性值。

2.1 主族元素的电负性

从表 1 可以看出, 尽管出自与文献^[1]和^[2]不同的考虑方法, 就主族元素而言, 除钡和铅二元素外, 计算结果与文献值基本吻合, 尤其是从 IIIA 族到 VIIA 族元素的价态电负性表现为第二周期 $\gg$ 第三周期 $\approx$ 第四周期 $>$ 第五周期 $\approx$ 第六周期与 Pauling 标度的变化规律相当一致。

2.1.1 关于 Ba(II) 的电负性

表 1 显示, 由(6)式计算得的 Ba(II) 的电负性 (1.071) 大于 Sr(II) 的电负性 (1.069), 与文献^[1,2]值的变化趋势不一致, 这种反常行为在研究价态元素电负性的文献^[6]中也有表现。由于相对论效应对重元素性质的影响^[9]不能忽略, 而本文计算重元素电负性所用的参数是由光谱法测得, 已考虑了包括相对论效应在内的相关能对重元素性质的影响^[7], 因而, 本文计算的 Ba(II) 的电负性值比文献^[1,2]值更为合理。

2.1.2 关于 Pb 的电负性

表 1 元素电负性*

Table 1 Electronegativities of the elements

	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A
1	H														
	X_V	(0)2.423													
	X_P	2.2													
2	X_a	2.1													
	Li	Be													
	X_V	(0)1.034	(2)1.58												
3	X_P	1.0	1.5												
	X_a	0.97	1.47												
	Na	Mg													
4	X_V	(0)1.006	(2)1.248												
	X_P	0.9	1.2												
	X_a	1.01	1.23												
5	X_V	(0)0.94	(2)1.10												
	X_P	0.8	1.0	1.3											
	X_a	0.91	1.04	1.2											
6	X_V	(0)0.94	(2)1.069												
	X_P	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
	X_a	0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.22
7	X_V	(0)0.93	(2)1.071												
	X_P	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
	X_a	0.86	0.97	1.08	1.23	1.33	1.40	1.52	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90
8	X_V	(4)1.36	(4)1.36	(4)1.36	(3)1.30	(3)1.12	(3)1.32	(3)1.32	(3)1.34	(3)1.36	(3)1.29	(3)1.38	(3)1.44	(4)1.58	(5)1.88
	X_P	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.22	1.22	1.22	1.22	1.1	1.2	1.2	2.0	2.2
	X_a	1.06	1.07	1.07	1.07	1.01	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14	1.14	1.76	1.90

* X_V is from eq 6 (the numbers in parentheses are oxidation states), X_P is from Pauling's scale^[1], and X_a is from the Allred-Rochow scale^[2].

从表 1 中 Pauling 电负性可以看出,在第ⅢA 族和第ⅣA 族出现了交错变化的情况,其电负性表现为 $B > Al < Ga > In < Tl$ 和 $C > Si < Ge > Sn < Pb$ 。而本文(6)式计算得的价态元素电负性对于ⅢA 族元素,虽然 $In(III)$ 的电负性(1.48)等于 $Tl(III)$ 的电负性(1.48),但 $In(I)$ 的电负性(1.13)小于 $Tl(I)$ 的电负性(1.16),取其中间值, In 的电负性应小于 Tl 的电负性,与 Pauling 电负性在第ⅢA 族出现的交错变化是一致的。但就第ⅣA 族而言,由于 Pb 的两种常见价态(Ⅱ,Ⅳ)的电负性值(1.31 和 1.58)比 Sn 的两种常见价态(Ⅱ,Ⅳ)的电负性值(1.35 和 1.68)均小,从而与 Pauling 电负性在第ⅣA 族出现的交错变化不符,本文认为,由镧系收缩和过渡元素收缩积累的有效核电荷对主族元素的影响由 Tl 到 Pb 会逐步减弱,其对价态元素电负性的影响理应如此,这在文献^[6]中也有相同的表现。

2.2 副族元素的电负性

对于副族元素,各种电负性标度的结果不尽相同,且(6)式的值为价态元素电负性,因此,彼此难以比较。不过,表 1 显示,除第六周期镧系元素之后的重元素之外,由(6)式计算得的同一价态的元素电负性值的变化趋势与文献^[1,2]值仍有较好的一致性。

2.2.1 同周期元素的电负性

从表 1 价态元素电负性的数据可以看出,在同一周期中,副族元素相同价态的电负性值从左到右依次增大,镧系收缩也引起电负性值依次增大等,这与文献^[1,2]值的变化趋势基本一致。

由于当配位体和配位原子都相同时,配位场稳定化能对不同金属配合物稳定性贡献的大小主要取决于金属元素的原子或离子的电子结构,从这个意义上说,金属元素的性质隐含了对配位场稳定化能的贡献,与文献^[6]相似,由(6)式所得的下列元素二价时电负性值的大小为:

$$Mn^{2+}(1.50) < Fe^{2+}(1.532) \approx$$

$$Co^{2+}(1.532) < Ni^{2+}(1.534) < Cu^{2+}(1.57) > Zn^{2+}(1.49)$$

这一结果与由玻恩-哈伯热力学循环计算所得的具有相同配位体和配位原子的金属配合物的 Irving-William (其中也包含了配位场稳定化能的贡献)次序^[6]: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 大体保持了一致。

2.2.2 同族元素的电负性

由表 1 可以看出,在镧系元素之后第六周期重元素($Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg$ 等)的电负性值分别比同一族中相同价态的第五周期元素($Zr, Nb,$

$Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd$ 等)的电负性值更大,本文电负性值的这个变化趋势与文献^[6]的变化趋势大体一致,但却与 Pauling^[1]电负性值的变化趋势不同。显然,这个反常与前面讨论的 $Ba(II)$ 电负性出现的反常原因相同,都是由于考虑了包括相对论效应在内的相关能对重元素性质影响的结果^[9],因此,本文的结果是合理的。

3 结 论

本文用由光谱法测得的原子价层轨道能和原子的共价半径为主要参数,用静电作用力为基础建立了价态元素电负性的新标度。其结果比已有的文献值更接近传统的 Pauling 电负性值,因而有一定的可靠性和参考价值,此外,计算结果进一步显示,用 $-\sum E_i$ 代替原子第 i 级电离能是合理的。本文提出的公式(6)的意义在于,一方面,公式(6)虽然与 Allred-Rochow 标度同是建立在静电力的基础上,但由于本文用由光谱法测得的价层轨道能代替了 Allred-Rochow 公式中的有效核电荷 Z^* 这一经验值,从而使本文的标度不仅能表示价态元素电负性,而且比 Allred-Rochow 的计算值更接近 Pauling 电负性值。另一方面,尽管文献^[6]也能计算价态元素电负性,并且取得了较好的成果,但由于文献^[6]计算价态元素电负性时所缺的重元素的电离能是由经验公式求得,因而不仅不如本文计算方便,也不如本文计算结果准确,例如,文献^[6]中 $Na(I)$ 的电负性(1.056)公然比 $Li(I)$ 的电负性(1.043)还大。

由此可见,由于本文的标度不仅物理意义明确,而且计算方便,参数可靠,它必将为进一步探索元素价态电负性在化学键和反应性中所起的作用提供新的指南。

参考文献:

- [1] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed. New York: Cornell University Press, Ithaca N.Y., 1960.126
- [2] Allred A L., Rochow E G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958,5:264~268
- [3] Mulliken R S. *J. Chem. Soc.*, 1963,85:3533~3539
- [4] Parr R G, Donnelly R A, Levy M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1978, 68:3801~3807
- [5] YU Dian(喻典), CHEN Zhi-Da(陈志达), WANG Fan(王繁), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phy. -Chim. Sin.)*, 2001,17(1):15~22

-
- [6] Zhang Y H. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**:3886~3889
- [7] XU Jia(徐 佳), XU Guang-Xian(徐光宪), WANG Xiang-Yun(王祥云). *Huaxue Tongbao(Chemistry Online)*, **1986**, (3): 46~50
- [8] Stark J G, Wallace H G, Translated by YANG Hou-Chang (杨厚昌). *Chemistry Data Book* (化学数据手册). Beijing: Petroleum Industry Press, **1980**.32~32
- [9] Kaltsoyannis N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, (1):1~12