

师生笔谈

浅谈电负性

武 永 兴

(课程教材研究所 北京 100009)

被誉为 20 世纪最有影响的化学家 L. 鲍林 (Pauling) 1932 年提出的电负性概念至今已 60 多年了。经历了完善、发展, 甚至争议的过程。但直到今天仍具有重要的理论意义。电负性不仅联系了成百个化合物性质与组成元素间的关系, 而且能借以精确地计算极性共价键的能量。有助于人们理解原子结构和化合物性质之间的因果关系。并能理解键能的缘由, 因而有利于指明化学反应的方向以及发生的原因。因此, 可以说电负性显而易见地绝不仅仅是一个“数”, 而是原子结构必然的逻辑推论, 具有一定内在的重要物理意义。

鲍林最早是发现 BrCl 的生成热是 0.04 kcal/mol (0.17 kJ/mol), 而 HF 的生成热却是 64 kcal/mol (268 kJ/mol)。从而使他认为这一事实可以用化合物中二元素的电负性差别来说明。于是形成了最早 (1932 年) 的电负性表:

H	C	N	O	F	Cl	Br	I
2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	3.0	2.8	2.5

到 1933 年, 包括了 10 种元素的电负性, 1939 年达到 33 种元素, 1960 年超过了 50 种元素。

关于电负性的作用, R. T. 桑德森 (Sanderson) 指出^[1]: “如果经常应用电负性, 化学教学可以成为一门美妙的、完整的、符合逻辑且可以理解的科学, 正如它本身实际的那样。”显然这只是一种评价而已。但我们可以认为经过 60 多年的应用, 电负性概念是经受了考验的, 目前不仅应用于元素的原子, 而且已研究到不同价态和原子团的电负性标度了。

电负性概念一般是指在一个双原子化合物分子中, 两个原子间形成共用电子对的共价键, 以一个原子的电负性表示该原子吸引共用电子对的倾向。显然一个原子的电负性和它的电子亲和能不一样, 因后者是描述单个原子的性质, 而电负性涉及分子中的原子。这当然是一种定性的描述。我们在下面基本上按照历史发展的顺序简单介绍一下电负性的几种说法 (或标度), 对其本质从定量的角度加以阐明。

1. 鲍林标度 鲍林标度是建立在键能实验数据的基础上导出的。他假定 A—B 化合物分子的纯共价键能是 A—A 键能和 B—B 键能的几何平均值, 即:

$$E_{A-B} = [E_{A-A} \cdot E_{B-B}]^{1/2}$$

但实际上实验值较这个计算值要高些, 设二者的差是 Δ , 那么,

$$\Delta = E_{A-B} - [E_{A-A} \cdot E_{B-B}]^{1/2}$$

显然, Δ 是 A—B 键极性的一种量度, 它与 A 和 B 原子的电负性差有关。

设 x_A 和 x_B 分别代表 A 和 B 原子的电负性, 鲍林提出了下列关系式以表示电负性差值和 Δ 的关系:

$$x_A - x_B = 0.088 \sqrt{\Delta}$$

0.088是以 kJ/mol 为单位的 Δ 值转换成电子伏特/原子为单位的因子。鲍林选择氢原子的 $x_H = 2.1$ 作为电负性的标准值。以此从键能实验值通过计算得到其它元素原子的 x 。一般来说,原子小些的,吸引电子的趋向大于原子较大的,因此具有更负的电性。接近电子层充满的原子(例如卤素)要比那些未充满电子层的原子具有更高的电负性。

当两个原子具有极相似的电负性值时,则形成共价键,而离子键显然是在电负性差值很大的两个原子间形成。这样,一个键的离子性就依赖于原子电负性的差值。从偶极矩的测定实验数据得知, HF、HCl、HBr、HI 的离子性分别是 45%、19%、11% 和 4%。从图 1 可以看出电负性差和键离子性(所占百分率)的相互关系。大约差 1.7 时,键具有 50% 的离子性。

2. 慕利肯标度 1934 年慕利肯(R. S. Mulliken)认为一种元素原子的电负性应与该原子的电离能和电子亲合能有关,因前者是量度该原子保持其外层电子的倾向,而后者是量度吸引电子形成化学键的倾向。显然这是符合逻辑的假设。因为一个原子具有高电离能(指失去电子的趋势很小)和高电子亲合能(指得到电子的趋势很大),也必然会具有高电负性值。

通常的计算公式是根据慕利肯建议以元素的电离能和电子亲合能的平均值(以 eV 为单位)作为元素电负性的度量,表示为:

$$x = (I + E_A)/2$$

应着重指出的是电离能和电子亲合能的数值必须针对该原子在分子中的价态。

对于慕利肯的工作,鲍林曾给予了高度的评价^[2],认为是对电负性标度的一项重要贡献。将原子的电离能和电子亲合能加起来求平均值,并经适当折算可以得到卤素、碱金属的电负性值,与鲍林标度误差分别均在 0.01 以内。当然也有不吻合的,如氢,这可能是由于在化合物中氢原子的结构与自由态有较大区别的缘故。

电离能是从基态原子中完全移去一个电子所需的能量,是可以从实验中准确测得的,而气态原子获得一个自由电子成为一价负离子所放出的能量,即该原子的电子亲合能,其测定一直是比较困难的,数据的准确性要比电离能小得多。在 70 年代以前只有 H、F、Cl、Br、I、C、O、S 等很少元素的电子亲合能数据被测定;但在以后的若干年中,由于开发了许多新的负离子源,应用光致离解方法、表面电离法等,对元素原子电子亲合能的测定,取得了新的数据。到现在几乎所有的主族元素和 IB 等副族元素的 E_A 值已被确认。因此可以说电子亲合能的测定工作大大向前发展了,其数值的可信性也相应地提高了。有了精确的电离能和电子亲合能数据,就更加有利于慕利肯标度的准确性。

近年来又有用分子轨道能量图表示慕利肯标度的报道^[3](如图 2 所示),慕利肯定义的电负性(x)在前线轨道理论中,可以表示为最高被占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能量的平均值;前者实际上即电离能(I)而后者即电子亲合能(E_A)。符合慕利肯标度关系式。

慕利肯标度的另一优越性是可以显示同种原子不同价态

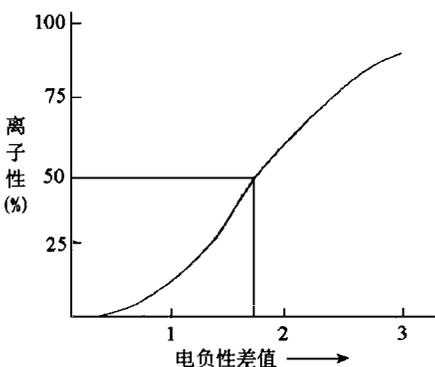


图 1 电负性差和键离子性的关系

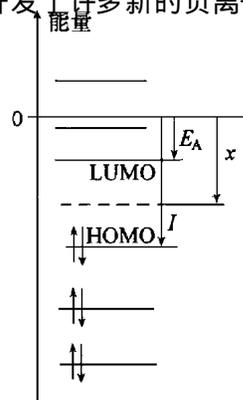


图 2 分子轨道能量图

(包括杂化态)的不同电负性。如由于 s 电子比 p 电子更紧密地受核的吸引, 因此随着杂化轨道中 s 成分的增大, 电负性也增大, 因此对一个原子来说, 电负性并不是一成不变的。随着价态不同, 电负性值也略有差异。如果用 I_V 代表其价态的电离能, E_{AV} 代表该价态的电子亲合能, 则该价态的电负性按慕利肯标度可以如下式估算^[4]:

$$x = 0.168(I_V + E_{AV} - 1.23)$$

式中 I_V 、 E_{AV} 的单位均是电子伏特。

3. 阿莱-罗周标度 1957年阿莱-罗周(A. L. Allred and E. G. Rochow)根据原子核对电子的静电引力计算出一套电负性数据。根据库仑定律, 阿莱-罗周按下式计算元素的电负性:

$$x = 0.359 \cdot Z^* / r^2 + 0.744$$

Z^* 是有效核电荷数, r 是原子共价半径, 引入的两个常数可使计算值与鲍林标度吻合。

阿莱-罗周标度所需的数据是原子的电子构型和单键共价半径, 这对大多数元素来说是已知的, 因此计算得到的电负性值较完全。应用阿莱-罗周标度可以较好地看出电负性周期性变化的规律和核电荷、原子半径的关系。

4. 阿冷标度 也称光谱电负性标度(spectroscopic electronegativity scale)。1989年阿冷(L. C. Allen)发表了在分子中原子的电负性约为其价电子能量的平均值^[5]。可以表示为:

$$x = (n_s \epsilon_s + n_p \epsilon_p) / (n_s + n_p)$$

n_s 和 n_p 分别是在 s 和 p 轨道中的电子数, ϵ 是从光谱数据得到的轨道平均能量。由于许多原子的光谱数据是通过实验可测的, 因此, 甚至稀有气体的电负性值也可以通过上式计算求得。

除了上述主要的四种标度外, 还有桑德森标度等, 限于篇幅就不一一介绍了。

电负性在近十多年来取得了许多可喜的进展, 现简要介绍几例:

首先是关于稀有气体元素的电负性数值问题。下面是几种稀有气体元素原子电负性值*:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
鲍林标度				2.9	2.6
阿莱-罗周标度	3.2	5.1	3.3	3.1	2.4

明显地可以看出阿莱-罗周标度是根据前面提到的公式计算出来的。要更准确地测得稀有气体元素的电负性, 需要普通元素与稀有气体元素反应生成通常的二元化合物。现在已获得这种类型的化合物, 例如 XeF_2 、 XeF_4 、 KrF_2 以及 XeCl_2 、 XeO_3 等等。有人认为普通元素与稀有气体元素反应生成通常的二元化合物, 其必要条件是普通元素的电负性要高于稀有气体元素的电负性, 如电负性较小的 Kr、Xe 与电负性较高的 F、O、Cl 可以形成稳定的化合物。因此对于 Kr、Xe 元素, 其电负性值就具有更实际的意义。

其次是电负性不是孤立原子的性质, 前已述及, 它是和该原子所处的化学环境有关。很明显至少有两种因素制约原子吸引电子的能力: 一是原子的电荷, 另一是原子的杂化轨道。

对于同一元素的不同氧化态可有不同的电负性值, 例如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电负性值分别为 1.83 和 1.96, Cu^+ 和 Cu^{2+} 的电负性值分别为 1.90 和 2.00, Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 的电负性值分别为 1.80 和 1.96 等。正电荷数越大, 电负性值也越大, 这是由于正电荷数越大, 吸引电子的能力越强的缘故。

* 数据录自 J. E. Huheey: "Inorganic Chemistry" 2nd ed. 1978: 162~163

我们知道同种元素的原子由于杂化轨道不同,在化学性质上也会有所反映。例如甲烷、乙烯和乙炔中氢原子的酸性可以由氢原子和碳原子电负性差值不同而异。其中如乙炔分子中, sp 杂化, s 因素占50%,碳原子的电负性偏大,使得H原子明显地显示出一定的酸性。针对这种情况有人计算得到的结果是^[6]:

杂化轨道	sp^3	sp^2	sp
电负性值(鲍林标度)	2.45	2.75	3.29

可以看出通常选用的C原子电负性值2.5,可能是属于 sp^3 杂化轨道的情况。

最后介绍一种关于电负性研究的进展——基团电负性(group electronegativity)。如上所述,元素原子的电负性与该原子所处的环境有关。因此我们可以设想碳原子的电负性2.5是不能代表 CH_3 和 CF_3 基团内C的电负性的,这是由于与C相连的H和F对C所起的诱导作用不同。这样就提出了基团电负性概念,以 CH_3 和 CF_3 为例,可以认为分别由于连接在两不同基团内C原子上的三个H原子和三个F原子的存在,对C原子产生的综合效果,总起来称为基团电负性。目前已有许多方法,通过应用动力学数据、原子电负性值和物理方法的测定值进行运算,可以得到一些常见基团的电负性值,如下表*:

基团	CH_3	CF_3	CCl_3	CN	COOH	NO_2	C_6H_5
电负性	2.3	3.35	3.0	3.3	2.85	3.4	3.0

此外,还有关于V—O族元素原子 sp^3d 价态电负性值的估算^[7],以及关于化学反应过程中,电负性影响原子间相互作用的研究成果,如在1986年诺贝尔化学奖获得者D. R. 赫希巴赫(Herschbach)的一篇论文^[8]中提到原子迁移反应动态学中电负性的作用,等等。

由于电负性概念在化学学科中的重要性,在国内、外的高等学校物质结构、无机化学、普通化学教材中,大都作了介绍。在美、德、俄、英、日、中等国的一些中等学校化学教材中,也不同程度地予以反映。其中供八年级(相当于我国初中三年级)全体学生学习的俄国化学课本也介绍了电负性概念,在国际上是比较罕见的。

综上所述,电负性这一概念从它的提出、标度的选取以至数十年来的发展,充分说明在化学学科中它对物质的分子结构及性质和在化学反应中的规律性等都显示出很重要的作用。因此不仅得到化学科学研究工作者的关注,同时也受到化学教学工作者的重视。1996年(美)《化学教育期刊》上刊登了一篇题为“电负性从阿伏加德罗到鲍林”的论文^[9],论述了1809年以来如阿伏加德罗和贝采里乌斯大师们对这方面问题的探索。这也就从一个侧面说明鲍林于本世纪30年代创造性地提出电负性概念,满足了长期渴望的需求,并开拓了继续发展的途径,应该说其功绩确是非常巨大的。

参 考 文 献

- 1 Sanderson R T. *J Chem Educ*, 1988; 65: 112
- 2 Pauling L. *J Chem Educ*, 1988; 65: 375
- 3 Atkins P W. *Quanta*. 2nd ed. Oxford University Press, 1991: 108
- 4 Huheey J E. *Inorganic Chemistry*. 2nd ed. 1978: 167
- 5 Allen L C. *J Chem Educ*, 1996; 73: 628
- 6 Soni P L, Dhamarha O P. *Textbook of Physical Chemistry*. 1981: 92
- 7 Meek T L. *J Chem Educ*, 1993; 70: 799
- 8 Zewail A. *The Chemical Bond—Structure and Dynamics*. 1992: 187~ 189
- 9 Jensen W B. *J Chem Educ*, 1996; 73: 11

* 数据录自J. E. Huheey: “*Inorganic Chemistry*” 2nd ed. 1978: 171