

用电负性均衡估算原子电荷

郑 京

(盐城工业学校, 盐城, 224002)

摘 要 应用电负性均衡原理估算原子电荷, 此概念是 Sanderson 提出来的, 由于 Sanderson 电负性值一般教材难以找到, 采用常用的鲍林电负性进行计算, 能得到满意的结果。

关键词 Sanderson 电负性 鲍林电负性 电负性均衡原理

分类号 O6-0

Sanderson 电负性均衡原理最初发表于 1951 年, 但很少有人注意, 直到 Parr 和合作者在 1976 年和 Politger 在 1977 年从量子力学中获得此概念, 从此被化学界广泛接受。也由于 Sanderson 电负性数值不象鲍林电负性值为人熟知, 在大多数化学教材中很少提及。本文作者在研究 Sanderson 电负性均衡原理基础上, 采用鲍林电负性数据估算原子电荷。

1 电负性均衡原理

电负性均衡原理是指“当初两个或多个电负性不同的元素相结合, 在化合物中它们的电负性调整到相同中间值”。当两个原子形成键, 电子密度将从一个原子移向另一个, 直到电负性平衡。原来电负性较大的元素将有更大的吸引电子的能力, 但由于其电子密度移向另一个原子, 该原子将显负性, 同时吸引电子的能力减弱, 相反失去电子的原子, 在某种程度上显正性, 比它呈中性时吸引电子强, 这过程将继续直到两个原子吸引同样多的电子, 在这时电负性将平衡, 电荷转移亦将停止, 调整的总结果必然导致二个原子的电负性趋于平均化。可见元素电负性差是引起化学反应的重要驱动力。

在成键过程中, 成键电子的重心将偏向电负性初值较大的原子一方, 使其带部分负电荷, 而电负性初值较小的原子必将带部分正电荷。这种变化将对原子的性质产生微妙的影响, 打破了成键前诸电子间的斥力与核对电子引力之间的平衡。

当最初两个或多个电负性不同的元素相结合, 在化合物中他们的电负性调整到相同的中间值, 叫居中电负性(S_m)。有的文章中称平衡电负性(X_{eq})。

2 原子电荷的计算

在不同原子间的键, 成键电子优先地和部分地从电负性较小的原子转移到电负性较高的

原子,原子负电荷处在电负性较高的原子上,其数值由 Sanderson 定义确定:“原子电荷定义为一个原子成键时电负性的改变量与这个原子如完全变成电荷为+1 或-1 的离子时改变量的比值。”

为了对原子电荷进行估算,需要有参考点,为此假设在 NaF 中的键有 75% 是离子性的,该假设已被后来的研究所证实,因为任何原子在获得单位正电荷或单位负电荷时,电负性改变量 ΔS_i 由下式给出:

$$\Delta S_i = 1.57 \times S_i^{1/2} \quad (1)$$

电负性值此处采用 Sanderson 电负性(符号 S)。

原子电荷被认为形成化合物中,电负性变化对单位电荷变化的比值。计算公式:

$$\delta_i = \frac{(S_m - S_i)}{\Delta S_i} \quad (2)$$

式中 δ_i 是化合物中第 i 个原子享有的部分电荷, S_m 和 S_i 分别是化合物和元素的电负性, ΔS_i 是 i 个原子获得正(负)电荷时电负性变化值。所有原子部分电荷总和为零。

任何原子电荷的估算,最重要的是保持电荷均衡,在多原子分子中,整体电荷为 q,所有原子电荷加权总和必须等于 q。

$$\sum(V\delta) = q \quad (3)$$

在方程中, V 代表某种元素的原子数,如在 BF_4^- 中, $V_B=1$, $V_F=4$, δ 代表这些原子的部分电荷。

现今各种化学教材均采用鲍林电负性,数值易找到。根据电负性均衡原理,也可用鲍林单位来求算原子电荷。故本文应用此法,对十余种化合物和基团进行估算,结果列于表一。为了便于理解,举例介绍估算原子的简便方法。

$$X_{eq} = X_A + \delta_A \times X_A \text{ 或 } \delta_A = \frac{X_{eq} - X_A}{X_A} = \frac{X_{eq}}{X_A} - 1 \quad (4)$$

这里 X_{eq} 是代表平衡后的电负性, X_A 代表原子 A 键合前的电负性, δ_A 是 A 原子的部分电荷,而 X_{eq} 可由下式求出:

$$X_{eq} = \frac{N+q}{\sum(\frac{V}{X})} \quad (5)$$

式中 $N=\sum(V)$ =分子中原子的总数。

现举两个例子来说明用方程(4)和(5),如何估算原子电荷。

例 1 在 H_2S 中,用(5)式计算:

$$X_{eq} = \frac{3}{\frac{2}{2.20} + \frac{1}{2.50}} = 2.31$$

由(4)式计算:

$$\delta_H = \frac{2.31 - 2.20}{2.20} = +0.05$$

$$\delta_S = \frac{2.31 - 2.58}{2.58} = -0.01$$

例 2 在 SiF_6^{2-} 中

$$X_{eq} = \frac{7-2}{\frac{1}{1.90} + \frac{6}{3.98}} = 2.48$$

表 1

种 类	原子	本文	Sanderson	Vs	Mulliken
NaF	Na	+0.62	+0.75	S	+0.43
	F	-0.62	-0.75	P	-0.43
KCl	K	+0.59	+0.76	S	+0.46
	Cl	-0.59	-0.76	P	-0.46
CaCl ₂	Ca	+0.84	+0.82	d1	+0.58
	Cl	-0.42	-0.40	P	-0.29
BF ₄ ⁻	B	+0.31	+0.33	t _e	+0.4
	F	0.33	-0.33	P	-0.29
SrBr ₂	Sr	+0.83	+0.81	d	-0.05
	Br	-0.41	-0.39	P	-0.29
CH ₄	C	-0.11	-0.05	t _e	-0.05
	H	+0.33	+0.01	S	+0.01
CH ₃ O	C	+0.23	-0.18	t _e	-0.22
	H	-0.11	-0.12	S	-0.16
	O	-0.43	-0.45	P	-0.30
CF ₄	C	+0.40	+0.37	t _e	+0.24
	F	-0.10	-0.09	P	-0.06
SiI ₄	Si	+0.30	+0.22	t _e	+0.07
	I	-0.07	-0.06	P	-0.02
NH ₃	N	-0.22	-0.16	22%S	-0.21
	H	+0.07	+0.05	S	+0.07
N(CH ₃) ₄ ⁺	N	-0.19	-0.14	t _e	+0.21
	C	-0.04	+0.02	t _e	+0.03
	H	+0.11	+0.09	S	+0.09
H ₃ O ⁺	H	+0.37	-0.35	S	+0.39
	O	-0.12	-0.06	t _e	-0.17
H ₂ O	H	+0.14	+0.12	S	-0.14
	O	+0.27	-0.25	20%S	-0.29
OH ⁻	H	-0.39	-0.36	S	-0.46
	O	-0.61	-0.64	P	-0.54
H ₂ S	H	-0.05	+0.05	S	+0.02
	S	-0.10	-0.09	4%S	-0.09

说明:表中 Vs 为成键电子壳层,或是杂化轨道的空间构型,或参与成键的 S 成分。

$$\delta_{Si} = \frac{2.48 - 1.90}{1.90} = +0.29$$

$$\delta_F = \frac{2.48 - 3.98}{3.98} = -0.38$$

在此例中,总和 $\delta_{Si} + 6\delta_F = -1.99$,而不是 2.00,只是因为四舍五入的误差范围。

附表中,“本文”是作者采用此法计算的结果,另外两项是用桑德逊电负性和密立根电负性计算结果,由于三种电负性数据标度基础不同,数值也不同,但有很好的对比性。

3 讨论

Sanderson 已将他的原子电荷估算与广泛的化学现象联系起来,经过多年努力已发展成键能计算的简便方法。

物质的物理和化学性质很大程度上由组成原子的部分电荷所决定,部分电荷的计算是电负性的重要应用。

Sanderson 提出关于部分电荷计算的思路,有可能建立电荷和化学性质之间的相互关系。例如氧化物的酸性、两性和碱性,与氧离子的部分电荷有明显的相关性,部分电荷改变 ~ 0.3 ,性质出现转变。象沸石上氧原子电荷的计算,从而估算其碱性大小、强弱,是学术界公认的,键的离子性估算,极性共价键的键能的计算也是很成功的。

Sanderson 认为,在一个分子中具有相同元素的原子必定有相同的基本电荷数。如 CH_3COOH 分子中甲基氢原子和羟基氢原子有相同的电荷数,甲基碳原子和羧基碳原子有相同的电荷数,两个氧原子有相同的电荷数,事实上是有差别的,羧基碳原子同两个具有高电负性的氧原子联结,一定比甲基碳原子具有多一些的正电荷,这种矛盾现象产生是因为球形原子电负性与轨道电负性有细微的差别所造成。

另外分子结构不同,例如有双键结构的电荷分配,和有部分极性的配位键的电荷分配不同,计算出原子电荷也有不同值。

通过方程(4)和(5)计算部分电荷,使电负性均衡原理能应用鲍林电负性单位。鲍林标度是最熟悉的电负性标度,经常是初学化学的学生见到的唯一标度,这种部分电荷的计算方法能在化学行为的定性研究中得到应用。然而方程(4)和(5)的定量研究还有待逐步完善。

参 考 文 献

- 1 L·鲍林. 化学键的本质. 1931
- 2 海邦胜. 电负性平衡与 A—B 键离子性百分数的估算. 化学通报. 1995. 3
- 3 黄佩丽. 电负性的标度. 化学教育. 1980. 1
- 4 唐典. 关于电负性的几个问题. 化学教育. 1982. 2

Using principle of electronegativity equalization to estimate atomic charge was put forward by Sanderson.

Zheng Jing

(Yancheng Junior College of Engineering, Yancheng, 224003, PRC)

Abstract Using principle of electronegativity equalization to estimate atomic charge was put forward by Sanderson. Since it is difficult to find the value of electronegativity in common textbooks. We can get satisfactory result by using popular Pauling electronegativity to calculate.

Keywords sanderson electronegativity; Pauling electronegativity; principle of electronegativity equalization