

过渡元素电负性*

郑清

(盐城工学院海洋工程系,江苏盐城 224003)

摘要 过渡元素有多种价态,亦有多种电负性,而4种电负性标度中只有Sanderson电负性较完整。介绍Sanderson对过渡元素电负性计算的方法,所得结果为化学界所采用,可以补充无机化学教材的不足。

关键词 过渡元素; Sanderson电负性; 极性键; 离子键

分类号 O612

文献标识码 A

文章编号 1008-5092(2000)02-0019-03

电负性是化学上很重要的概念,化学家通过电负性判别化学键极性的的大小,这对理解化合物中化学键的反应与性质有很大的实用意义。目前对分子中电子的分布尚不能准确地测定,因此要建立电负性的精确标度是很困难的,只能从某些物理性上间接考察元素电负性的大小。比较常用的有鲍林、密立根、阿莱—罗周的3套数据。此外还有Sanderson电负性^[1]。

电负性是可变值,过渡元素具有多种价态有不同的电负性值,鲍林电负性概念根本没有涉及原子结构问题,而原子电负性主要决定于分子中原子的电荷,半径及轨道杂化,而为了解释原子电负性周期性变化规律时,却又不得不用到电负性与原子结构的关系。

1952年Sanderson发现原子的电子密度随其电负性而改变。Sanderson电负性与以上3种电负性的标度不同,它是有效核电荷和最外层电子之间吸引力的量度,它与原子的电子密度有关。他还发现随着原子序数逐渐增加,电子组态结构发生变化,从而逐渐使电子密度与电负性间的联系变得越来越模糊,所以直接用电子密度来量度元素的电负性,需要作适当的修正,以剔除电子密度中随电子构型变化的部分。为此Sanderson提出用原子的 E_D (电子密度),除以等电子惰性气体元素的 E_D' 值,称为“稳定性比值”,用 S_R 表示。Sanderson把 S_R 定义为电负性,由于它是从共价

半径计算得来的,不仅表示独立原子的电负性,也表示大多数元素的电负性值。从50年代以来不断对个别数据进行修正,表1中 X_S 代表Sanderson电负性值,列出部分元素的4种电负性值,以资比较^[2]。本文介绍Sanderson求算过渡元素电负性的方法^[3]。

表1 部分元素4种电负性

Table 1 The Four Electronegativities of Some Elements

元素	X_P	X_M	X_S	X_A
Cu	2.0	2.02	2.03	1.75
Zn	1.65	2.20	2.22	1.66
Ga	1.81	2.42	2.42	1.82
Ge	2.01	2.62	2.62	2.02
As	2.18	2.82	2.82	2.20
Se	2.55	3.20	3.01	2.48
Br	2.96	3.22	3.22	2.74
Ag	1.93	1.82	1.83	1.42
Cd	1.69	1.98	1.98	1.46
In	1.78	2.14	2.14	1.49
Sn	1.8	2.30	2.30	1.72
Sb	2.05	2.46	2.46	1.82
Te	2.1	2.62	2.62	2.01
I	2.66	2.78	2.78	2.21
Hg	2.00	2.20	2.20	1.44
Tl	2.04	2.25	2.25	1.44

(说明: X_P —鲍林电负性, X_M —密立根电负性, X_S —桑法逊电负性, X_A —阿莱—罗周电负性)

1 电负性的估算

很多无机化学书中,过渡元素的电负性数值

* 收稿日期:1999-10-28

作者简介:郑清(1971-),女,江苏吴县市人,讲师。

出入很大,由于缺乏有关同核键能和非极性共价半径的数据,还由于电子和未充满的 d 轨道之间的影响还不大清楚,很难得到可靠的数据^[4]。

极性键的定量理论把极性键分为两部分:非极性键能和离子能;非极性键的总能量 E_C ,简单说,就是两个同核的共价单键的键能 E_{AA} 和 E_{BB} 的几何平均值。为了修正实验键长 R_0 与非极性共价键的半径 R_C 的偏差,以 R_C/R_0 为修正因子。

$$E_C = \frac{R_C(E_{AA}E_{BB})^{\frac{1}{2}}}{R_C} \quad (1)$$

假如成键电子不是对等共享,在两个原子上形成单位电荷,那么离子键键能 E_i 就是库仑能量,是核间距中不同单位的电荷中的能量。

$$E_i = 33\ 200/R_0 \quad (2)$$

其中 33 200 是能量(mol·kJ)换算成每摩尔千卡的因子。当 R_0 用皮米(10^{-12})量度,必须乘以 4.184 转换成 kCal/mol。极性键的真实能取两个极端的中间值,两个原子的部分电荷按比例分配,这可由 t_i 和 t_c 的混合系数估算出, t_i 和 t_c 是离子性和共价性的混合分配系数,权重在全部键能中离子性和共价性的相对贡献,二者之和为 1.00,正常情况下是由电荷分配求 t_i ,离子的混合系数 t_i ,它等于两个部分之差的一半。

$$t_i = (\sigma_A - \sigma_B)/2 \quad (3)$$

共价混合系数 $t_c = 100 - t_i$,极性共价键的总能量是两方面的综合。Sanderson 将极性共价键能描写成共价离子两种贡献的加权混合。

$$E = t_c E_C + t_i E_i \quad (4)$$

如果是双键,那么能量要乘 1.48,如果是叁键,能量要乘 1.787。

根据电负性均衡原理和化合物的电负性是该化合物中各个原子电负性的几何平均值的假设,可推算出电负性的改变值。

$$\Delta S_i = 1.575^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

S 为 Sanderson 电负性值, ΔS_i 是 i 原子获得一个正(或负)电荷时电负性变化值。

从上面 5 个等式中,我们可以得到极性共价键能,非极性共价半径、键长,单个原子的电负性,如此同核键能可以求出来。反之,如果实验测出了键能,那么上述量中任何一个也可以求得。对于过渡元素的化合物,教材中所能提供的数据较少^[2]。

根据采用的数据可见,大部分化合物的键极性很强,键能大,主要是离子的作用力,除了由于电负性的不同,形成部分电荷外,它与键长有关。

电负性的估算可以通过下述例子来说明,实验测得:TiF(g)的键长为 180 Pm,键能为 139.8 kCal/mol,Ti 的同核键能为 31.8 kCal(mol),非极性共价半径 总和为 233.1 Pm,F 的同核键能为 113.1 kCal/mol,最大离子键能和最大共价键能可以根据等式(2)计算出来。

$$E_{i(\max)} = 33\ 200/180 = 1844\ \text{kCal}$$

$$E_{i(\max)} = 60.0 \times 233.1/180 = 77.7\ \text{kCal}$$

根据等式(4)令 t_i 离子系数为 X ,则 $t_c = 1 - X$,实验键能为

$$139.8 = 184.4X + 77.7 - 77.7X$$

得 $X = 0.582$

因为 TiX_4 中有 5 个原子,部分电荷差值之半是 2.5 乘以卤素的部分电荷,这样 $0.582/2.5 = 0.233$,所以 F 所带的部分电荷为 0.233,根据等式(5)电负性的变化值:

$$\Delta S = (1.57 \times 4)^{\frac{1}{2}} = 3.14$$

根据部分电荷的计算公式:

$$\sigma_i = \frac{(S_m - S_i)}{\Delta S_i} \quad (6)$$

式中 σ_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)电荷时电负性的变化值。

F 的部分电荷是分子的电负性减去 4 以后,再除以 3.14,得到下述结果。

$$\sigma_F = -0.233 = (S_m - 4.0)/3.14 \quad S_m = 3.269$$

S_m 为分子电负性,是各原子电负性乘积的 1/5 次方。

$$S_m = 3.269 = [S^4(F) \times S(Ti)]^{\frac{1}{5}}$$

其它的过渡元素电负性是 Sanderson 用类似的方法算得,列于表 2。

一般认为 d^5 和 d^{10} 是 d 电子比较稳定的结构,当这种稳定结构解离时,预计实验键能降低到解离能这么大,测量电离能比较难。除 Cr、Mo、W 外,第一层的两个电离能之和与过渡元素的原子序数近似成直线关系^[3]。

同一元素的不同氧化态的电负性数值不同,除 d^0 与 d^5 外,随着不参加成键的 d 电子的减

表2 过渡元素的电负性(Sanderson电负性)^[5]

Table 2 Transitional element electronegativities

元素	S(II)	S(III)	S(IV)	S(V)	S(VI)	S(VII)
Sc	0.64	1.02				
Y	0.40	0.65				
Ti	0.73	1.09	1.50			
Zr	0.52	0.79	0.90			
Hf	0.31	0.56	0.81			
V	0.69	1.39	1.89	2.51		
Nb	0.77	1.02	1.25	1.42		
Ta	0.44	0.69	0.94	1.17		
Cr	1.24	1.66	2.29	2.83	3.37	
Mo	0.90	1.15	1.40	1.73	2.20	
W	0.73	0.98	1.23	1.48	1.67	
Mn	1.66	2.20	2.74	3.28	3.82	4.36
Fe	1.64	2.20				
Co	1.96	2.56	3.10			
Ni	1.94	2.73	3.27	3.81		
Cu	1.98					

仅考虑每种元素的电子云定义为非极性共价半径,因为W原子体积比Cr大3倍,分布于核心表面的有效核电荷数在比较拥挤的原子中较少。而且每个非键d电子在失去之潜影响较小,+2价W的电负性比Cr小,它们相差并不象高价态那么大。

Sanderson电负性是根据电子云相对密度来确定的标度。以定量实验为依据,计算值与实验值的误差一般小于3%,可以证明该电负性基本是合理的。

化合物中,如果主族元素原子含有未参与成键的价电子,那么其电负性将比化合前低,即低于正常价态的主族元素的电负性,明显地低于较高价态的电负性。当这种低氧化态元素与非金属合成键时,其键极性和键强比预期的更大^[6]。

过渡元素中,同一周期由左至右电负性略有增加,由第1过渡系列到第2过渡系列电负性减小,但由于第2过渡系列到第3过渡系列元素,电负性却增加,这和有效核电荷和原子半径变化是一致的,这是由于第3过渡系列元素内层 f^{14} 电子结构,使有效核电荷增大很多,同时由于镧系收缩影响,半径则增大极少,或几乎相等,所以第3过渡系元素有较高的电负性。

对于过渡元素,如果存在着未参与成键的d电子,则其电负性值有所降低,并且这种效应对于3d电子要比4d电子和5d电子更为显著。

前面介绍了Sanderson求算过渡元素电负性的近似方法,结果表明过渡元素电负性随其氧化态增高而变大,增加的幅度对3d系列每族中第一个元素均表现出低氧化态比高氧化态化合物更为稳定。运用电负性差别可以较好地解释此现象。如Cr(VI)电负性(3.37)要比W(VI)电负性(1.67)高得多,使得W与O化合时,键的极性很强,增大键强或化合物的稳定性。

有关极性键的简单理论认为计算值与实验值不完全一致,平均误差小于3%,但电负性值基本是有效的^[4]。

总之,Sanderson电负性标度给我们提供一个有用的方法,观察有关过渡元素的化学特性,将有较大的帮助。

少,电负性也减少,3d电子比4d和5d影响大得多,我们可以发现过渡元素的第一系列每减少一个不成键电子,电负性大约减少0.54,对重金属元素,电负性大约减少0.25。采用这些平均变化值,可以估算那些基本数据缺乏的元素氧化态的电负性。

2 讨论

过渡元素的电负性,虽已有不少人进行计算,但结果并不令人满意,新近有人采用热力学数据,对不同氧化态的一些过渡元素提供了近似的电负性,电负性值一般随正氧化态增大而增加。在重金属过渡元素3d系列,变动幅度大得多,有这样一种趋势,每一过渡族的第一个成员的低氧化态最稳定,在高氧化态就不稳定,氧化性很强。例如CrO₃是强氧化剂,Cr在+6价时,Cr只能在高氟压焯极低温度下才能形成CrF₆,而CrF₆只能在-100℃时才能存在。+6价态Cr的电负性类似于Br,而W的电负性值大约为1.7,这意味着WF₆的键极大得多,键也强得多,WO₃缺少氧化性,较稳定。又如Mn₂O₇具爆炸性,很不稳定。

完善的解释必须从原子结构特点出发,如果

参 考 文 献

- 1 黄佩丽.电负性的标度[J].化学教育,1980(1):7778.
- 2 周公度.结构化学基础[M].北京:北京大学出版社,1989.

(下转第24页)

参 考 文 献

- 1 韩国麒. 油脂化学[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1995. 167 ~ 169.
- 2 何东平主编. 油脂工厂设计手册[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社. 1990, 168.

Study on Influence of Microwave Irradiation on Stability for Oils and Fats

Li Chaoxia¹⁾ Ding Cheng²⁾

(1) Department of Ocean Engineering of Yancheng
Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC

(2) Department of Chemical Engineering of Yancheng
Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC

Abstract Study on antioxidant stability for oils and fats in microwave irradiation with soybean oil, repeseed oil and lard. It is found that stability for oils and fats in microwave irradiation is related with its intensity, its irradiating time and the content of unsturated fatty acids in oils and fats.

Keywords Microwave irradiation; Oils and fats; Stability

(上接第 21 页)

- 3 唐典. 关于电负性的几个问题[J]. 化学教育, 1982(2): 3942.
- 4 颜达子. 结构化学[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1983.

The Electronegativities of Transitional Elements

Zhen Qing

(Department of Ocean Engineering of Yancheng
Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract Transitional elements have many valency states, thus have several electronegativities. Among the four scales of electronegativities, only sanderson electronegativity is comparatively integrated. This thesis is to introduce the method of sanderson calculation in the transitional elements' electronegativities. The result is frequently quoted by chemical society, and is to make up the short-coming of inorganic chemistry teaching materials.

Keywords Transitinal element; Sanderson electronegativities; Polar bonds; electrovalent bond