

稀有气体价态元素电负性的计算*

喻典

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘要 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稀有气体的价态元素电负性,从而使对价态元素电负性的计算扩展到了86种元素,由此产生了一套价态元素电负性的新标度,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。

关键词 稀有气体;价态元素电负性;原子价层轨道能

中图分类号: O612

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2006)03-0001-04

Study on Electronegativities of the Noble Gas Elements in Valence States

YU Dian

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

Abstract The electronegativities of the Noble Gas elements in valence states are calculated on the basis of electrostatic force by using observed energy of valence orbits of atom, at the moment the covalent radius and the effective principal quantum number are applied as main parameters. This leads to a new set of the electronegativities of the elements in valence states for 86 elements in the periodic table they can be easily calculated and understood. And such values are in substantially better agreement with traditional Pauling values than those of electronegativities of elements published in literatures.

Key words noble gas; electronegativities of elements in valence states; energy of valence orbits of atom

由于元素电负性对于理解化学键,解释化学反应和元素的基本性质有很大的帮助,人们从不同角度出发,已经提出了多种计算元素电负性的方法^[1-10]。不过,由于从一种化合物转变到另一种化合物时,元素的电负性要发生变化,这种变化取决于元素的价态,因此,严格地说,通常的元素电负性值不应当作为元素电负性的准确量度,而应仅作为元素在一定价态范围内电负性的平均值,显然,元素在指定价态时的电负性特别值得关注。Mulliken 标度为元素各种价态的电负性提供了计算方法,不过,由于元素电子亲和能数据的缺乏而使该标度的应用受到限制,文献[6]也提出了计算价态元素电负性的方法,并取得了一定的成果,由于该法计算价态元素电负性时是以元素电离能为主要参数,在计算时,个别重元素缺乏的电离能数据是由经验公式计算而得,因而该标度使用起来较不方便,文献[7]虽然对

文献[6]的计算方法进行了改进,取得了较好的效果,但该法未能计算稀有气体的价态元素电负性,因而显得美中不足。为了弥补文献[6,7]标度的不足,本文试用由光谱法测得的原子价层轨道能^[11]为参数建立了一个计算价态元素电负性的新标度,并用该标度尝试了对稀有气体价态元素电负性的计算。

1 标度的建立

多电子原子中单电子的薛定谔方程为

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

式中算子 \hat{H}_i 为

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

求解波动方程,按Slater的规定得

* 收稿日期 2006-01-17

资助项目 重庆市教委科学技术研究项目(No. 040806)

作者简介 喻典(1947-)男,重庆人,教授,研究方向为理论无机化学。

$$E_i = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} (\text{eV}) \quad (1)$$

(1)式通常被当作计算复杂原子的电子能量,式中 E_i 为多电子体系中单电子的能量 Z^* 为原子的有效核电荷 n^* 是有效主量子数。由(1)式得

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

定义价态元素电负性为原子的有效核电荷与价电子间的静电作用力^[6,7]。

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

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

代(2)式入(3)式:

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

当原子的价态为 i 时,(4)式中的相对能量 E_i 由 $\sum E_i$ 代替(4)式近似为

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

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

为了与鲍林电负性的数值一致,本文选用了与文献[7]不同元素的鲍林电负性值,经过计算机拟合,给出了一个新的计算价态元素电负性(X_y)的标度。

$$X_y = 0.070 n^* \frac{\left(-\sum E_i \right)^{\frac{1}{2}}}{r_c^2} + 0.720 \quad (6)$$

式中 E_i 取原子的价层轨道能,引自文献[11] r_c 引自文献[12],有效主量子数 n^* 与 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

2.1 本标度计算的价态元素电负性的可靠性

本文前面的理论推导表明了本标度的合理性,由于至今尚未发现有报导稀有气体价态元素电负性的文献,为了证实(6)式所计算的稀有气体价态元素电负性值的可靠性,本文用(6)式计算的周期表中其它元素的价态元素电负性值(见附表1),为了比较,某些值多保留了两位小数,附表1同时列出

了 Pauling(X_p)和 Allred-Rochow(X_a)的电负性值与文献标度的电负性值^[1,2,6,7]进行如下的比较。

从附表1可以看出,就主族元素而言,除铍和铅二元素以外,本文的计算结果与文献值^[1,2,6,7]基本吻合,尤其是从 IIIA 族到 VIIA 族元素的同一价态电负性表现为第二周期 > 第三周期 ≈ 第四周期 > 第五周期 ≈ 第六周期与 Pauling 标度的变化规律相当一致。

由(6)式计算得的 Ba(II)的电负性(0.97)等于 Sr(II)的电负性(0.97),与文献[1,2]值不一致,不过二者非常接近,值得注意的是,这种情况在研究价态元素电负性的文献[7]中也有表现。其实,由于相对论效应对重元素性质的影响不能忽略,而本文计算重元素电负性所用的参数(原子的价层轨道能)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]的值更可靠。

从表1中 Pauling 电负性值可以看出,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(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(1.38)等于 Tl(III)的电负性(1.38),但 In(I)的电负性(1.03)小于 Tl(I)的电负性(1.06),取两种价态元素电负性的平均值,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(1.21 和 1.48)比 Sn 的两种常见价态(II,IV)的电负性值(1.25 和 1.58)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,由于从 Tl 到 Pb 受镧系收缩和过渡元素积累的有效核电荷的影响逐步减弱,因此,价态元素电负性的变化理应如此,这在文献[6,7]的标度中也有相同的表现。

对于副族元素,已有的各种电负性标度^[1~7]的结果不尽相同,且(6)式计算的值为价态元素电负性,因此,彼此难以比较。不过,附表1显示,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值[1~7]仍有较好的一致性。此外,与文献[6,7]的标度相似,由(6)式所得的以下元素二价时的电负性值的大小。

$Mn^{2+}(1.400) < Fe^{2+}(1.43) < Co^{2+}(1.432) < Ni^{2+}(1.434) < Cu^{2+}(1.471) > Zn^{2+}(1.390)$ 与其配

化合物的 Irving-William 次序^[6,7] $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 完全吻合。

由此可见,用(6)式计算价态元素电负性不仅合理而且可靠。

2.2 稀有气体价态元素电负性的计算

基于本标度建立的合理性和所计算的价态元素电负性的可靠性,本文尝试用(6)式计算了稀有气体元素常见价态和可能价态的电负性(见附表1),计算稀有气体元素价态电负性所需的原子价层轨道能等主要参数取自文献[11,12]。由于目前还没有发现有关稀有气体价态元素电负性的报道,因此,本文的计算值是对稀有气体元素常见价态和可能价态元素电负性的预报。

3 结论

本文用由光谱法测得的原子价层轨道能、原子共价半径和有效主量子数为参数,用静电作用力为基础建立了价态元素电负性的标度,并首次计算了稀有气体元素常见价态和可能价态的电负性值。此外,计算结果进一步显示,用 $-\sum E_i$ 作为价态原子的相对能量的近似值是合理的,这与元素的性质主要由价电子的性质决定基本一致。本文的意义还表现在如下两个方面。

1)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元素各种价态的电负性值,而且比 Allred-Rochow 的计算值更接近经典的 Pauling 电负性值。

2)虽然文献[6,7]的标度计算价态元素电负性取得了较好的效果,但是,由于文献[6,7]的标度未能计算稀有气体元素常见价态和可能价态的电负性值,因而其应用范围有一定的局限性。由于目前还没发现有任何标度计算了稀有气体元素的常见价态和可能价态的电负性值,因此,本文计算的稀有气体价态元素电负性值,既预报了稀有气体价态元素电

负性值,也是对现有各种价态元素电负性标度的进一步完善。

由此可见,本文的标度不仅物理意义明确、参数可靠、计算方便,而且应用范围更加广泛。

参考文献:

- [1] PAULING L. The Nature of the Chemical Bond[M]. 3rd ed. New York: Cornell University Press, Ithaca, 1960. 126.
- [2] ALLRED A L, ROCHOW E G. A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force[J]. Inorg. Nucl. Chem, 1958, 5: 264-268.
- [3] MULLIKEN R S. A New Electronaffinity Scale: Together with Data on Valence States and an Ionization Potential and Electron Affinities[J]. J. Chem. Soc, 1963, 85: 3533-3539.
- [4] PARR R G, DONNELLY R A, LEVY M, et al. Electronegativity: the Density Functional Viewpoint[J]. J. Chem. Phys, 1978, 68: 3801-3807.
- [5] 喻典, 陈志达, 王繁, 等. 元素电负性和硬度的密度泛函理论研究[J]. 物理化学学报, 2001, 17(1): 15-22.
- [6] ZHANG Y H. Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 1. Electronegativities of Elements in Valence State[J]. Inorg. Chem, 1982, 21: 3886-3889.
- [7] 喻典. 一种价态元素电负性的新标度[J]. 无机化学学报, 2005, 21(7): 955-959.
- [8] 喻典. 价态元素电负性的研究[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 1992, 9(4): 55-57.
- [9] 喻典, 陈志达. 电负性与原子价层轨道能: I 中性原子电负性的新标度[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 2000, 17(1): 19-22.
- [10] 喻典. Allen 电负性标度的理论基础[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2005, 22(3): 46-47.
- [11] 徐佳, 徐光宪, 王祥云. 中性原子的轨道能量[J]. 化学通报, 1986(3): 46-50.
- [12] STARK J G, WALLACE H G. Chemistry Data Book[M]. London: John Murray, 50 Albemarle Street, 1975. 32.

(责任编辑 许文昌)

附表 1 元素电负性

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	14A	15A	16A	17A	18A																																						
1	Li 0.9	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 0	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar 0	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.7	Mn 1.7	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.9	Ga 1.9	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.3	Zr 1.5	Nb 1.6	Mo 1.7	Tc 1.7	Ru 1.8	Rh 1.8	Pd 1.8	Ag 1.9	Cd 1.9	In 1.9	Sn 2.0	Sb 2.2	Te 2.4	I 2.5	Xe 2.6				
2	Li 0.9	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 0	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar 0	K 0.8	Sr 1.0	Zr 1.3	Hf 1.5	Ta 1.6	W 1.7	Re 1.7	Os 1.8	Pt 1.8	Au 1.9	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 2.0	Bi 2.2	Po 2.4	At 2.8	Ra 0.8	Ba 1.0	Hf 1.3	Rf 1.5	Db 1.6	Sg 1.7	Bh 1.7	Hs 1.8	Mt 1.8	La 1.0	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.1	Eu 1.1	Gd 1.1	Tb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu 1.1
3	Li 0.9	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 0	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar 0	K 0.8	Sr 1.0	Zr 1.3	Hf 1.5	Ta 1.6	W 1.7	Re 1.7	Os 1.8	Pt 1.8	Au 1.9	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 2.0	Bi 2.2	Po 2.4	At 2.8	Ra 0.8	Ba 1.0	Hf 1.3	Rf 1.5	Db 1.6	Sg 1.7	Bh 1.7	Hs 1.8	Mt 1.8	La 1.0	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.1	Eu 1.1	Gd 1.1	Tb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu 1.1
4	Li 0.9	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 0	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar 0	K 0.8	Sr 1.0	Zr 1.3	Hf 1.5	Ta 1.6	W 1.7	Re 1.7	Os 1.8	Pt 1.8	Au 1.9	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 2.0	Bi 2.2	Po 2.4	At 2.8	Ra 0.8	Ba 1.0	Hf 1.3	Rf 1.5	Db 1.6	Sg 1.7	Bh 1.7	Hs 1.8	Mt 1.8	La 1.0	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.1	Eu 1.1	Gd 1.1	Tb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu 1.1
5	Li 0.9	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 0	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar 0	K 0.8	Sr 1.0	Zr 1.3	Hf 1.5	Ta 1.6	W 1.7	Re 1.7	Os 1.8	Pt 1.8	Au 1.9	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 2.0	Bi 2.2	Po 2.4	At 2.8	Ra 0.8	Ba 1.0	Hf 1.3	Rf 1.5	Db 1.6	Sg 1.7	Bh 1.7	Hs 1.8	Mt 1.8	La 1.0	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.1	Eu 1.1	Gd 1.1	Tb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu 1.1
6	Li 0.9	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 0	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar 0	K 0.8	Sr 1.0	Zr 1.3	Hf 1.5	Ta 1.6	W 1.7	Re 1.7	Os 1.8	Pt 1.8	Au 1.9	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 2.0	Bi 2.2	Po 2.4	At 2.8	Ra 0.8	Ba 1.0	Hf 1.3	Rf 1.5	Db 1.6	Sg 1.7	Bh 1.7	Hs 1.8	Mt 1.8	La 1.0	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.1	Eu 1.1	Gd 1.1	Tb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu 1.1

*A) 由 (3) 式计算得。A) 是 Pauling 电负性, X₀ 是 Allred-Rewshaw 电负性。