原子核强度电势和原子价层电量对元素电负性的标度

余德才^{1,*} 曹文娟² 余旭东³¹ 河北工程大学理学院, 河北 邯郸 056038; ² 石家庄经济学院数理学院, 石家庄 050031;³ 复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 根据万有引力势与电势的关系式和系统的对比质电比(单位电量的质量)的物理意义, 定义了系统的强度电势——单位质量的电势. 研究表明, 元素电负性 X_{sc} 与原子核在原子边界面上的强度电势 V_{ic} 和价层电子电量 q_{ej} 成线性关系. 采用回归分析法, 对周期表中除零族、氢及放射性元素之外的 77 种元素的 Pauling 电负性(X_{p})进行回归分析, 得到了一个无量纲的综合性的电负性计算公式, 相关系数($R=0.9844$)和回归方程 F 检验的显著性水平($\text{Sig.}=0.0000$)表明, X_{sc} 与 V_{ic} 和 q_{ej} 密切相关, 77 种元素的拟合值与 X_{p} 十分接近, 平均绝对误差仅为 0.084; 并预测出较为合理的稀有气体元素的电负性. 用该式可以方便而更准确地计算除氢以外的所有元素的电负性; 同时也给出一条获取离子电负性和基团电负性的新途径.

关键词: 元素电负性; 强度电势; 价层电子电量; 对比质电比; 原子半径

中图分类号: O641

Scale of Element Electronegativity by Intensive Electrostatic Potential of Atomic Nucleus and Quantity of Electricity of Atomic Valence Shell

YU De-Cai^{1,*} CAO Wen-Juan² YU Xu-Dong³

¹College of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei Province, P. R. China; ²School of Mathematics and Science, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, P. R. China; ³Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: According to the relationship between gravitational potential and electrostatic potential, as well as considering the physical meaning of the contrastive mass-to-electricity (mass per unit quantity of electricity) a definition of intensive electrostatic potential of the system(the electrostatic potential per unit mass) was proposed. Our research indicates that the electronegativity of elements (X_{sc}) varied with the intensive electrostatic potential of atomic nucleus V_{ic} and the quantity of electricity of atomic valence shell q_{ej} . A formula for non-dimensional synthetic electronegativity was obtained by multiple regression analysis. The correlation coefficient ($R=0.9844$) and test of significance ($\text{Sig.}=0.0000$) showed that X_{sc} was closely related to V_{ic} and q_{ej} . The average absolute error of the 77 determined elemental electronegativities was 0.084, compared with Pauling electronegativities. The electronegativity of all elements except H may be calculated conveniently and accurately with our formula, and thus it is a new method for calculating the electronegativity of ions and groups.

Key Words: Electronegativities of elements; Intensive electrostatic potential; Electricity of valence shell electrons; Contrastive mass-to-electricity; Atomic radius

元素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等有很

Received: July 4, 2008; Revised: August 12, 2008; Published on Web: November 7, 2008.

*Corresponding author. Email: yudecaigood@163.com; Tel: +86310-8579686.

中国高等教育学会“十一五”教育科学研究规划课题(06AJ0240031)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

大的帮助. 并且在生物、地质等领域都有着广泛的应用^[1]. 自 1932 年 Pauling 提出元素的电负性概念, 并将其用作“分子中原子将电子吸引向它自身的能力”的度量^[2,3]以来, 人们从不同角度出发, 已经提出了多种计算元素电负性的标度方法^[4-22], 如基于原子序数和共价半径的 Sanderson 标度^[4,5], 基于电离能和电子亲和能的 Mulliken 标度^[6], 基于有效核电荷与原子半径的 Allred-Rochow 标度^[7]和杨立新^[8]建立的有效核电荷数的标度等. Allen^[9]将基态自由原子价壳层电子的平均电子能定义为原子的“光谱电负性”; Parr 等^[10]利用密度泛函理论(DFT)^[11,12]把电负性和电子化学势联系起来, 提出了绝对电负性的概念, 对电负性的研究和发展产生深刻而重要的意义. Nagle^[13]则把原子的极化度、价电子数与原子的电负性关联, 得到的电负性和 Pauling 标度比较接近; 喻典^[14]用光谱法测得的原子的价层轨道能量结合共价半径和有效主量子数, 以静电力为基础计算了价态元素电负性; 李忠海等^[15]研究了原子价壳层电子量子拓扑指数与元素电负性的关系, 给出一套电负性数据. 除此之外其他许多学者也研究了电负性^[16-24]. 对于依赖于特定实验数据的 Pauling 标度^[2]、Mulliken 标度^[6]、Allred-Rochow 标度^[7], 因某些元素的实验数据不全, 只能作出经验推测或造成电负性空缺^[5]; 对于以电子亲和和势为基本参数之一的 Mulliken 标度^[6]和 Cao 标度^[9], 因“元素的电子亲和和势数据不全, 测定比较困难, 准确性比较差”, 难免有“不全不准”之处, 值得说明的是, 目前还没有一套完整的为大家所公认的元素电负性标度^[17]. 傅献彩^[25]指出, 如何采用更好的方法来表达元素的电负性, 仍有作进一步深入研究的必要. 本文根据 Yu 等建立的系统势的模型和导出的万有引力势与电势的关系^[26,27], 定义了系统的强度电势, 以原子核的强度电势和原子价层电子电量为主因素, 通过回归分析得到一个无量纲的、综合性的元素电负性计算公式.

1 理论基础

Yu 等在文献[26,27]中, 建立了统一相互作用的数理模型——球形对称系统的势(V):

$$V=kA/r \quad (r \geq r_0) \quad (1)$$

式中 r 为由势点到系统中心的距离, r_0 为球形对称系统的半径, k 为比例常数, A 为系统的“系统量”. 不同类型的测量工具对应不同“系统量”, 反映系统势的不同方面, 即不同的“系统量”对应于传统不同

类型的势, 如质量对应于万有引力势, 电量对应于电势等. 引入三个对比参量:

$$m_c=m/m_p, \quad q_c=q/e_p, \quad r_c=r/r_p \quad (2)$$

m_c 、 q_c 、 r_c 分别称为对比质量、对比电量、对比距离, m 、 q 分别为系统的质量、电量, m_p 、 e_p 、 r_p 分别为质子质量、电量、半径. 经推导^[26,27]得出球形对称系统的万有引力势与电势的关系:

$$V_{gc}=\pm G_c S_c V_{ec} \quad (3)$$

式中, $V_{gc}=-G_cm/r_c$, $V_{ec}=q/r_c$ ($r_c \geq r_0/r_p$), 分别为对比万有引力势和对比电势, G_c 为无量纲万有引力常量^[28], S_c 是系统量综合因子, 称为(对比)质电比:

$$S_c=m_c/q_c \quad (4)$$

(3)式表明, 球形对称系统的对比万有引力势是对比电势的 $\pm G_c S_c$ 倍(为简便, 以下“对比”二字将省略). G_c 是两势差异之共性部分——比例系数; S_c 是系统差异的综合性因子, 它既包含系统的电性质, 又包含系统的质量性质, 反映了系统结构的某些综合特征. 所以, 用静态的质量、电量计算出的 S_c 不仅定量地影响系统的一些静态性质, 如系统大小、稳定性等^[27,29], 而且决定着系统在电磁场中的运动状况^[30]. 由(3)式可知, 系统的万有引力势和电势关系依赖于系统的质电比 S_c . 对于相同相态的球对称系统, S_c 越小, 系统的单位质量的电量越大(单位万有引力势的电势就越大), 单位质量的电势也越大; 反之亦然. 将(4)式变形, 并令 $S_c^{-1}=1/S_c=q/m_c$, 等式两边同除以 r_c , 并令其等于 V_{ic}

$$V_{ic}=S_c^{-1}/r_c=(q/r_c)/m_c \quad (5)$$

与 $V_{ec}=q/r_c$ 比较知, $V_{ic}=S_c^{-1}/r_c$ 正是系统的单位质量的电势, 定义为强度电势. 其物理意义是系统在 r_c 球面上产生的强度电势, 反映相同质量情况下, 系统电量对它所吸引带动的其它带电系统一起运动的能力, 即动态系统吸引带动其它带电系统一起运动的能力. 它的值越大, 对 r_c 球面上的其它带电系统的吸引带动作用越强.

2 电负性标度方法

元素电负性是元素的原子在分子中吸引电子的能力. 元素的原子与另一种元素的原子以化学键形成分子是由于价层电子相互作用的结果. 因此, 中性原子价层电子受原子核引力大小是决定分子中原子价电子是否容易得失的主要原因, 或者说原子核在原子边界上产生的势和它在原子边界面上能够吸引住的价层电子电量的多少是决定分子中成键电子对

是否偏向该原子的主要因素.

原子核系统都是由核子组成的相同的相态(除 ^1H 核属于夸克构成的质子相外),其集体运动的动态平衡近似为球形.因此,原子核的 S_c^{-1} 是影响原子核的振动、转动等整体运动的综合性参数,其数值不同,原子核的振动、转动及整体运动程度不同,所带动核外电子绕核旋转运动状况不同(原子核的集体运动速度大于核外电子绕核旋转速度^[31]).原子核的 S_c^{-1} 越大,原子核的强度电势 V_{ic} 越大.若取 r_c 为(对比)原子半径 r_{ca} ,则

$$V_{ic}=S_c^{-1}/r_{ca} \quad (6)$$

该式的意义为:处于基态的原子,原子核的单位质量的电量在原子边界面上任一点处产生的强度电势,该值越大,原子核吸引带动原子边界面上价层电子旋转运动能力越大,即动态的原子核带动核外电子旋转运动的能力越大,价层电子脱离原子的几率越小,元素的电负性就越大.因此元素的电负性与原子核在原子边界上的强度电势成正比相关.各原子核的 S_c^{-1} 和强度电势值列于表1.其中 S_c^{-1} 等于原子核的电量除以质子电量与原子核的质量除以质子质量之比,原子核的质量近似用原子的质量 m_a ^[32]减去其核外电子的质量来计算;原子半径 r_a 数据取自文献[33],零族元素的原子半径数据取自文献[34], r_p 取 $0.8 \times 10^{-15} \text{ m}$ ^[35].例如O原子核的 S_c^{-1} 为

$$S_c^{-1} = \frac{8e/e_p}{(m_a - 8m_e)/m_p} = \frac{8}{(15.9994 - 8 \times 0.000548580)/1.00728} = 0.5038$$

这里 e 为元电荷、 m_e 为电子的质量.O原子核在原子边界上的强度电势为

$$V_{ic}=S_c^{-1}/r_{ca}=0.5038/(0.066/0.8 \times 10^{-6})=6.107 \times 10^{-6}$$

价层电子电量多少也是影响电负性的重要因素.原子核的强度电势在原子边界面上能够吸引住的价层电子电量越多,价层电子的整体势能就越低(对应于价层电子都有形成8电子等稳定结构的趋势),吸引作用越强,价层电子脱离原子的几率越小,元素的电负性就越大.因此元素的电负性与价层电子电量成正比相关.假设元素的电负性 X_{sc} 与原子核在原子边界面上的强度电势 V_{ic} 和价层电子电量 q_{ej} 的关系满足数学模型:

$$X_{sc}=b_0+b_1V_{ic}+b_2q_{ej} \quad (7)$$

$$q_{ej}=NeJe_p=-N \quad (8)$$

式(7)中 b_0 、 b_1 、 b_2 为回归系数,式(8)中 e_e 为电子电量,

N 为价层电子数,即在数值上价层电子电量等于价层电子数 N 的负值.对于主族元素,价层电子数 N 等于最外层电子数;对于镧系元素,价层电子数 N 都取 ns^2 上2个最外层电子数;对于过渡元素还要考虑 d 电子,由于最外层电子数基本不变,次外层 d 电子数变化对价电子数有贡献.可近似用次外层 d 电子的漏屏蔽常数来计量,依据文献[34,36,37]报道的修正Slater电子屏蔽规则,3d对4s、4d对5s和5d对6s的屏蔽常数分别为0.75、0.65和0.50.那么,第四周期过渡元素每个3d电子的漏屏蔽常数为 $(1-0.75)=0.25$,即每增加一个3d电子就相当于增加0.25个最外层电子;第五周期过渡元素每个4d电子的漏屏蔽常数为 $(1-0.65)=0.35$,即每增加一个4d电子就相当于增加0.35个最外层电子;第六周期过渡元素每个5d电子的漏屏蔽常数为 $(1-0.5)=0.5$,即每增加一个5d电子就相当于增加0.5个最外层电子.例如,Ni原子电子构型为 $3d^84s^2$,8个 d 电子相当于 $8 \times 0.25=2$ 个最外层电子,再加上最外层两个4s电子,共计4个最外层电子.对于 $(n-1)d^0ns^2$ 电子构型的元素,因 $(n-1)d^0$ 屏蔽效应显著增大即漏屏蔽效应显著降低,所以, d 电子的漏屏蔽常数取同一 $(n-1)d$ 层中最大的一半较为合适;对 $(n-1)d^0ns^2np^1$ 电子构型的元素,都存在过渡元素收缩积累的漏屏蔽效应,但差异相对较小,所以,在最外层3个 ns^2np^1 电子基础上,均加一个电子的漏屏蔽效应,即共计4个最外层电子较为合适.各元素的价层电子电量见表1.

3 结果与讨论

以原子核在原子边界上的强度电势 V_{ic} 和价层电子电量 q_{ej} 作为自变量,以Pauling电负性 X_p ^[33]为因变量,对周期表中除零族、氢及放射性元素之外的77种元素的数据进行回归分析,结果表明, V_{ic} 和 q_{ej} 与Pauling电负性呈优良的线性相关性,相关系数 $R=0.9844$, F 检验的显著性水平 $\text{Sig.}=0.0000$.将回归系数 $b_0=0.08392$ 、 $b_1=0.2803 \times 10^6$ 和 $b_2=-0.2683$ 代入(7)式,得到计算元素电负性的数学公式:

$$X_{sc}=0.08392+0.2803 \times 10^6 V_{ic}-0.2683 q_{ej} \quad (9)$$

用(9)式计算了除氢和放射性元素之外的82种元素的电负性,结果见表1,同时也列出Pauling标度(X_p)^[33]、Allred-Rochow标度(X_{AR})^[7]和Nagle标度(X_n)^[13]以便比较.

由表1中数据和图1可知,该电负性标度 X_{sc} 与Pauling标度非常接近,上述回归分析的77种元

素的平均绝对误差仅为 0.084, 最大的绝对误差也仅有 0.28. 该平均绝对误差比文献[15]报道的 5 种代表性标度与 Pauling 标度之间的平均绝对误差最小的 0.13(仅比较 65 种元素)还显著地低; 该最大绝对误差也是最小的, $X_{\text{A-R}}$ 、 X_{α} 、 $X_{\text{N}}^{[15]}$ 与 X_{P} 的最大绝对

误差分别为 0.98、1.10、0.60. 这表明 X_{sc} 与 Pauling 电负性的一致性显著优于文献[15]报道的几种标度^[5,7,9,13,15,19], 说明用原子核在原子边界上的强度电势、价层电子电量标度元素的电负性, 更系统、真实地描述了分子中原子吸引电子的能力.

表 1 元素电负性 X_{sc} 的计算参数及其与 X_{P} 、 X_{α} 和 $X_{\text{A-R}}$ 的比较

Table 1 Computational parameters for X_{sc} and comparison X_{sc} with X_{P} , X_{α} and $X_{\text{A-R}}$

Element	S_{c}^{-1}	r_{a}/nm	$10^6 V_{\text{ic}}$	$-q_{\text{sj}}$	X_{sc}	$X_{\text{P}}^{[33]}$	$X_{\alpha}^{[13]}$	$X_{\text{A-R}}^{[7]}$	Element	S_{c}^{-1}	r_{a}/nm	$10^6 V_{\text{ic}}$	$-q_{\text{sj}}$	X_{sc}	$X_{\text{P}}^{[33]}$	$X_{\alpha}^{[13]}$	$X_{\text{A-R}}^{[7]}$
H	0.9999	0.037	21.62	1	(2.20)	2.20	2.27	2.20	Tc	0.4421	0.136	2.600	3.75	1.82	1.90	1.30	1.36
He	0.5034	0.050	8.055	2	2.88		3.92		Ru	0.4386	0.133	2.638	4.1	1.92	2.20	1.35	1.42
Li	0.4355	0.152	2.292	1	0.99	0.98	0.94	0.97	Rh	0.4406	0.134	2.630	4.45	2.02	2.28	1.39	1.45
Be	0.4472	0.111	3.223	2	1.52	1.57	1.55	1.47	Pd	0.4355	0.137	2.543	4.8	2.08	2.20	1.61	1.35
B	0.4660	0.088	4.236	3	2.08	2.04	2.02	2.01	Ag	0.4390	0.144	2.439	4.5	1.98	1.93	1.45	1.42
C	0.5033	0.077	5.229	4	2.62	2.55	2.55	2.50	Cd	0.4302	0.149	2.310	3.4	1.64	1.69	1.45	1.46
N	0.5035	0.070	5.755	5	3.04	3.04	3.12	3.07	In	0.4300	0.167	2.060	4	1.73	1.78	1.52	1.49
O	0.5038	0.066	6.107	6	3.41	3.44	3.62	3.50	Sn	0.4244	0.151	2.248	4	1.79	1.80	1.70	1.72
F	0.4773	0.064	5.966	7	3.63	3.90	4.23	4.10	Sb	0.4220	0.145	2.328	5	2.08	2.05	1.88	1.82
Ne	0.4993	0.131	5.472	8	3.76		4.89		Te	0.4106	0.137	2.398	6	2.37	2.10	2.08	2.01
Na	0.4821	0.186 [*]	2.073	1	0.93	0.93	0.95	1.01	I	0.4208	0.133	2.531	7	2.67	2.66	2.27	2.21
Mg	0.4975	0.160	2.487	2	1.32	1.31	1.32	1.23	Xe	0.4144	0.209	2.402	8	2.90		2.45	
Al	0.4855	0.143	2.716	3	1.65	1.61	1.55	1.47	Cs	0.4169	0.265	1.259	1	0.71	0.79	0.79	0.86
Si	0.5022	0.117	3.434	4	2.12	1.90	1.87	1.74	Ba	0.4108	0.217	1.515	2	1.05	0.89	0.98	0.97
P	0.4879	0.110	3.549	5	2.42	2.19	2.22	2.06	La	0.4134	0.183	1.807	2	1.13	1.10	1.04	1.08
S	0.5028	0.104	3.867	6	2.78	2.58	2.49	2.44	Ce	0.4171	0.182	1.833	2	1.13	1.12	1.05	1.06
Cl	0.4831	0.099	3.904	7	3.06	3.16	2.82	2.83	Pr	0.4219	0.182	1.854	2	1.14	1.13	1.06	1.07
Ar	0.4540	0.174	3.459	8	3.20		3.18		Nd	0.4191	0.181	1.852	2	1.14	1.14	1.03	1.07
K	0.4896	0.232	1.688	1	0.83	0.82	0.84	0.91	Pm	0.4239	0.183	1.853	2	1.14	1.13	1.04	1.07
Ca	0.5028	0.197	2.042	2	1.19	1.00	1.11	1.04	Sm	0.4154	0.180	1.846	2	1.14	1.17	1.05	1.07
Sc	0.4706	0.162	2.324	2.25	1.34	1.36	1.17	1.20	Eu	0.4177	0.208	1.606	2	1.07	1.20	1.06	1.01
Ti	0.4631	0.147	2.520	2.5	1.46	1.54	1.23	1.32	Gd	0.4101	0.180	1.822	2	1.13	1.20	1.10	1.10
V	0.4549	0.134	2.716	2.75	1.58	1.63	1.27	1.45	Tb	0.4121	0.177	1.862	2	1.14	1.20	1.08	1.10
Cr	0.4651	0.128	2.907	3	1.70	1.66	1.29	1.56	Dy	0.4092	0.178	1.839	2	1.14	1.22	1.09	1.10
Mn	0.4585	0.127	2.888	3.25	1.77	1.55	1.36	1.60	Ho	0.4093	0.176	1.860	2	1.14	1.23	1.10	1.11
Fe	0.4691	0.126	2.978	3.5	1.86	1.83	1.40	1.64	Er	0.4096	0.176	1.862	2	1.14	1.24	1.11	1.11
Co	0.4616	0.125	2.954	3.75	1.92	1.88	1.44	1.70	Tm	0.4115	0.176	1.870	2	1.14	1.25	1.12	1.11
Ni	0.4807	0.124	3.101	4	2.03	1.91	1.47	1.75	Yb	0.4076	0.193	1.689	2	1.09	1.10	1.13	1.06
Cu	0.4598	0.128	2.874	3.5	1.83	1.90	1.51	1.75	Lu	0.4088	0.174	1.880	2.5	1.28	1.27	1.12	1.14
Zn	0.4622	0.134	2.760	3	1.66	1.65	1.46	1.66	Hf	0.4064	0.159	2.045	3	1.46	1.3	1.20	1.23
Ga	0.4480	0.135	2.655	4	1.90	1.81	1.56	1.82	Ta	0.4065	0.146	2.227	3.5	1.65	1.5	1.26	1.33
Ge	0.4438	0.128	2.774	4	1.93	2.01	1.81	2.02	W	0.4055	0.139	2.334	4	1.81	1.7	1.31	1.40
As	0.4438	0.121	2.934	5	2.25	2.18	2.11	2.20	Re	0.4058	0.134	2.423	4.5	1.97	1.9	1.35	1.46
Se	0.4338	0.117	2.966	6	2.53	2.55	2.31	2.48	Os	0.4025	0.135	2.385	5	2.09	2.2	1.39	1.52
Br	0.4413	0.114	3.097	7	2.83	2.96	2.56	2.74	Ir	0.4036	0.136	2.374	5.5	2.23	2.2	1.43	1.55
Kr	0.4328	0.189	2.910	8	3.05		2.82		Pt	0.4028	0.139	2.318	6	2.34	2.2	1.49	1.44
Rb	0.4362	0.248	1.407	1	0.75	0.82	0.83	0.89	Au	0.4041	0.144	2.245	6	2.32	2.4	1.53	1.42
Sr	0.4370	0.215	1.626	2	1.08	0.95	1.06	0.99	Hg	0.4018	0.151	2.129	4	1.75	1.9	1.54	1.44
Y	0.4420	0.180	1.964	2.35	1.27	1.22	1.11	1.10	Tl	0.3993	0.170	1.879	4	1.68	1.8	1.59	1.44
Zr	0.4418	0.160	2.209	2.7	1.43	1.33	1.17	1.22	Pb	0.3987	0.175	1.823	4	1.67	1.8	1.76	1.55
Nb	0.4446	0.146	2.436	3.05	1.59	1.6	1.21	1.23	Bi	0.4001	0.155	2.065	5	2.00	1.9	1.83	1.67
Mo	0.4411	0.139	2.539	3.4	1.71	1.80	1.26	1.30									

r_{a} : atomic radius, S_{c}^{-1} : the reciprocal of mass-to-electricity of atomic nucleus, V_{ic} : intensive electrostatic potential of atomic nucleus in atomic boundary, q_{sj} : electricity of valence shell electrons, X_{sc} : calculated electronegativity of elements in this paper, X_{P} : Pauling electronegativity, $X_{\text{A-R}}$: Allred-Rochow electronegativity, X_{α} : Nagle electronegativity; boldface are the electronegativity of rare gas element calculated by the formulas (9) in this paper.

^{*}from Ref.[3,38]. According to the variations of atomic radius in periodic table, or to take all corresponding data of atomic radius to metallic atom, atomic radius of Na must be more than Mg(0.160 nm), therefore, data of Na radius take 0.186 nm^[3,38] rather than 0.154 nm^[33].

3.1 主族元素的电负性

由表 1 及图 1 可见, 主族元素电负性从左向右随着族次增加电负性依次增加, 从上到下随周期数的增加逐渐减小, 其中第 IIIA 族出现了交错变化的情况. 这与 Pauling 标度具有一致的周期性变化规律. 不同的是 IVA 族中 Si 和 Ge 的电负性顺序, 本标度 $X_{sc}(\text{Si}) > X_{sc}(\text{Ge})$, 与 X_p 相反. 作者认为, 从周期表中元素位置看, Si 属典型的非金属, Ge 则属金属, 说明 Si 的电负性应大于 Ge; 从它们单质及其化合物的一些性质看, 也说明 Si 的电负性大于 Ge, 如 Si 和 Ge 的氧化物及其水化物, 前者表现弱酸性, 后者则是两性. 因此, 本标度的顺序是合理的.

关于 C、P、S、Se、Te、I、H 各元素电负性的相对大小问题, CS_2 和 Cl_4 分子中, C—S 和 C—I 键的电子云分别偏向 S 和 I 原子^[39], 表明 S 和 I 的电负性均大于 C, 而 X_{AR} ^[7]、 X_M ^[6]、 X_Y ^[16]、 X_α ^[13]、 X_Z ^[18]、 X_{CL} ^[19] 的电负性标度均为 C 大于 S 和 C 大于 I, 李国胜^[17]的电负性标度也为 C 大于 S, 与键的极性方向相矛盾, 而本文的标度为 $X_{sc}(\text{S}) > X_{sc}(\text{C})$ 和 $X_{sc}(\text{I}) > X_{sc}(\text{C})$, 与 C—S 和 C—I 键的极性方向相一致. P、S、Se、Te、I 的氢化物中, P—H 键偶极矩为 $1.20 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 方向指向磷^[33], 并且磷的氧化数为 -3, 表明 P 的电负性大于 H, 而表 1 中列举的 X_p ^[33]、 X_{AR} ^[7] 和 X_α ^[13] 3 种电负性标度均是 H 的电负性大于 P, 因此不能对实验结果作出解释; H_2S , H_2Se , H_2Te , HI 均为酸性物质, H 带部分正电荷, 在水中上述氢化物均能电离出 H^+ , 表明 S、Se、Te、I 元素的电负性均大于 H, 而表 1 列举的 3 种电负性和文献[5、6、9、18、19]的电负性标度都是 H 的电负性大于 Te, Mulliken^[6]、李国胜^[17]、曹晨忠^[19]

和喻典^[16]的 4 种电负性标度均为 H 的电负性大于 S, Se, Te, I, 不能有效解释这一实验事实. 本标度中 P、S、Se、Te、I 的电负性分别为 2.42、2.78、2.53、2.37、2.67, 都大于氢($X_{sc}(\text{H}) = X_p = 2.20$, 说明见后), 与实验事实相符.

3.2 副族元素的电负性

对于副族元素, 从左向右电负性依次增加(IIB 族除外); 从上到下随周期数的增加电负性逐渐增大, 这与 Pauling 标度变化规律基本一致. 尤其是反映了镧系元素之后第六周期重元素 Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg 等核外电子运动的相对论效应影响, 导致镧系收缩, 使得第六周期重元素较同族第五周期元素的原子吸引电子的能力相近或较强.

3.3 稀有气体元素的电负性

用(9)式还计算了稀有气体元素的电负性(表 1 中黑体字). 由表 1 中数据可知, 同周期稀有气体元素的电负性最大, 这是原子核在原子边界面上的强度电势和价层电子电量两因素共同作用的结果, 各稀有气体元素的 V_{ic} 不是最大, 但它们吸引带动的 q_{ej} 都是最多, 两因素共同作用使得价层电子的整体势能最低, 价电子脱离原子的几率最小, 元素的电负性就最大. 同族中, Ne 的元素电负性最大, Ne、Ar、Kr、Xe 的元素电负性依次降低. 这些与元素电负性周期性递变规律一致, 也与文献[13, 19]报道一致, 且电负性数值也相近. 许多含 Xe—F、Xe—O、Xe—N、Kr—F 键的化合物, 如 XeF_2 、 XeCl_2 、 KrF_2 、 XeO_3 等, 表明 Xe 和 Kr 的电负性比 F 小, 而 Cl、O、N 的电负性大于 Xe, 与本标度一致^[40].

关于 H 元素的电负性, 本文 1 和 2 节中已说明, 在相同的相态下, 原子核在原子边界上的强度电势(或 S_c^{-1})对元素电负性的影响是系统性的和定量的. 氢元素的原子核(^1H)是由夸克构成的质子相, 与由核子(质子和中子)构成的其它原子核的相态不同^[27], 不具有可比性. 由夸克构成的质子相紧密, 电荷相对较大, 半径相对较小, 质子的强度电势数值相对地大. 所以公式(9)不适用于计算 H 的电负性. 考虑到 X_{sc} 是用 X_p 回归分析得到的一套数据, 给出了各元素电负性的相对大小, 反映了各元素电负性的内禀性和规律性, 并与 X_p 很一致. 所以, 作为一套数据的一致性特征和要求, 取 $X_{sc}(\text{H}) = X_p(\text{H}) = 2.20$ 较合适. 进一步的研究需要确定两类原子核的相态差异系数.

图 1 元素电负性计算值 X_{sc} 与 Pauling 标度 X_p 的比较
Fig.1 The comparison of calculated electronegativity X_{sc} with Pauling electronegativity X_p

Z: atomic number; X: electronegativities of elements

4 结 论

在万有引力势与电势的关系基础上,依据系统的对比质电比的物理意义,定义了系统的强度电势.以原子核在原子(基态)边界上的强度电势和原子价层电子电量为参数,建立了一种无量纲的、整体性的和内禀性的电负性计算公式,可以很方便地直接计算除氢以外的所有元素的电负性.该套数据比已有的文献值更接近 Pauling 电负性值,且与 Pauling 电负性十分相近,但避免了 Pauling 电负性的经验性;并且还可以解释已有标度不能解释的某些实验事实.由此可见,本文的标度具有整合性的力学理论基础和明确的物理意义,用最基本的数据(质量和电量、原子半径和价层电子数)更真实地描述了分子中原子吸引电子的能力.同时,为进一步研究离子电负性和基因电负性提供新的可能途径.

References

- Sen, K. D.; Jorgensen, C. K. Electronegativity. New York: Springer-Verlag, 1987: Vol. 66
- Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, **54**: 3570
- Pauling, L. The nature of the chemical bond. 3rd ed., Ithaca, New York: Cornell University Press, 1960: 126
- Sanderson, R. T. *J. Chem. Educ.*, **1952**, **29**: 539
- Sanderson, R. T. *J. Chem. Educ.*, **1988**, **65**: 112
- Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.*, **1934**, **2**: 782
- Allred, A. L.; Rochow, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, **5**: 264
- Yang, L. X. *Struct. Chem.*, **2001**, **20**(2): 138 [杨立新. 结构化学, **2001**, **20**(2): 138]
- Allen, L. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**: 9003
- Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**: 7512
- Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**: B864
- Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, **140**: A1133
- Nagle, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 4741
- Yu, D. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2005**, **21**(7): 955 [喻典. 无机化学学报, **2005**, **21**(7): 955]
- Li, Z. H.; Dai, Y. M.; Wen, S. N.; Nie, C. M.; Zhou, C. Y. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, **63**(14): 1348 [李忠海, 戴益民, 文松年, 聂长明, 周丛艺. 化学学报, **2005**, **63**(14): 1348]
- Yu, D.; Chen, Z. D.; Wang, F.; Li, S. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(1): 15 [喻典, 陈志达, 王繁, 李述周. 物理化学学报, **2001**, **17**(1): 15]
- Li, G. S.; Zheng, N. W. *Acta Chim. Sin.*, **1994**, **52**: 448 [李国胜, 郑能武. 化学学报, **1994**, **52**: 448]
- Zhang, Y. H. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**: 3886
- Cao, C. Z.; Li, Z. L. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **1999**, **15**(2): 218 [曹晨忠, 李志良. 无机化学学报, **1999**, **15**(2): 218]
- Yu, D. *Chemistry*, **2005**, (7): 555 [喻典. 化学通报, **2005**, (7): 555]
- Nie, C. M.; Wen, S. N.; Li, Z. H.; Xie, S. P.; Wang, H. Q. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, **60**(2): 207 [聂长明, 文松年, 李忠海, 谢水波, 王宏青. 化学学报, **2002**, **60**(2): 207]
- Mullay, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**: 5842
- Ghosh, S. K. *Int. J. Quantum Chem.*, **1994**, **49**: 239
- Restrepo, G.; Mesa, H.; Llanos, E. J.; Villaveces, J. L. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2004**, **44**(1): 68
- Fu, X. C. College chemistry. Beijing: Higher Education Press, 1999: 542, 707 [傅献彩. 大学化学. 北京: 高等教育出版社, 1999: 542, 707]
- Yu, D. C.; Wang, X. M.; Cao, W. J. *Journal of Hebei Normal University(Natural Science Edition, Special Edition)*, **2006**, **30**: 145 [余德才, 王新民, 曹文娟. 河北师范大学学报(自然科学版, 专辑), **2006**, **30**: 145]
- Yu, D. C.; Cao, W. J.; Hu, W. P.; Wang, X. M. *World Journal of Engineering*, **2007**, **4**(1): 95
- Yu, D. C.; Cao, W. J.; Wang, X. M. *Journal of Hebei University of Engineering(Natural Science Edition)*, **2007**, **24**(2): 98 [余德才, 曹文娟, 王新民. 河北工程大学学报(自然版), **2007**, **24**(2): 98]
- Yu, D. C.; Cao, W. J.; Yu, X. D.; Li, Y. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(5): 880 [余德才, 曹文娟, 余旭东, 李亚娟. 物理化学学报, **2008**, **24**(5): 880]
- Yu, D. C.; Wang, X. M.; Cao, W. J. *Science Paper Online*, **2007**, **4**: 4 [余德才, 王新民, 曹文娟. 中国科技论文在线, **2007**, **4**: 4]
- Bohr, A.; Mottelson, B. R. Nuclear structure. Vol.1, Second Fascicule. Trans. Group of Nuclear Theory in Department of Physics, Beijing University, Beijing: Science Press, 1976 [原子核结构. 北京大学物理系原子核理论组译. 第一卷, 第二分册. 北京: 科学出版社, 1976]
- Teaching and research section of general chemistry in Zhejiang University. General chemistry. Beijing: Higher Education Press, 2004 [浙江大学普通化学教研室编. 普通化学. 北京: 高等教育出版社, 2004]
- Dean, J. A. Lange's handbook of chemistry. 15th ed. Trans. Wei, J. F. Beijing: Science Press, 2003 [兰氏化学手册. 第15版. 魏俊发译. 北京: 科学出版社, 2003]
- Wen, Y. K. *Journal of Chinese University of Science and Technology*, **1974**, (4): 145 [温元凯. 中国科学技术大学学报, **1974**, (4): 145]
- Zhu, S. L. Atomic physics. Beijing: Higher Education Press, 1999: 401 [褚圣麟. 原子物理学. 北京: 高等教育出版, 1999: 401]
- Hanson, K. H. *Theor. Chim. Acta*, **1966**, (6): 268
- Zhou, G. D.; Duan, L. Y. Fundament of structure chemistry. Beijing: Peking Universty Press, 2002 [周公度, 段连运. 结构化学基础. 北京: 北京大学出版社, 2002]
- He, F. C.; Zhu, Z. H. Structural chemistry. Beijing: People's Education Press, 1979: 3 [何福城, 朱正和. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979: 3]
- Xu, G. X. Material structure. Beijing: People's Education Press, 1961: 160 [徐光宪. 物质结构. 北京: 人民教育出版社, 1961: 160]
- Mai, S. W.; Zhou, G. D.; Li, W. J. Advanced inorganic structural Chemistry. Beijing: Beijing University Press, Hong Kong: Chinese University of Hong Kong Press, 2001: 44 [麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学. 北京: 北京大学出版社; 香港: 香港中文大学出版社, 2001: 44]