

# 負電性和鍵能之研討

## 高中教師組化學第三名

省立花蓮高級中學

作者：邱華源

### 一、動機：

現行高級中學自然組採用之化學課本——CHEM- Study Chemistry-An Experimental Science。對於第七章氣體分子中之鍵結，其中有關化學鍵強度、離子性、電偶極性等性質之討論，皆尚沿游離能和電子親和力為基準導至許多問題不能圓滿解釋，雖然仿間參考書籍內含負電性之簡介，但仍不能給予高中學生研習化學之指引，作者謹此特以介紹有關負電性鍵能內容，願能增進學生之求真路徑。

(一)茲節錄高中化學之化學鍵內容（作品板示）

由高中化學課文發現不宜事項：

- 1 氫原子之游離能由 313.6 改變為約 200 ( KCal / mole )
- 2 例於  $\text{NaCl}_{(g)}$  之鍵結能，估計者和實測者相差大，因為  $\text{NaCl}$  是極性分子，以游離能  $[ E_1(x) - E_1(y) ]$  決定

$$\left[ \Delta H_{xy} - \frac{1}{2} (\Delta H_{x_2} + \Delta H_{y_2}) \right] \text{之大小實為不當}$$

- 3 欠缺鍵能大小比較，電偶極大小比較。

(二)以下分別為：1 負電性之定義 2 共價鍵能之討論 3 負電性與鍵能之關係討論 4 格子能之計算等四個部分討論。

第一部分——負電性（或稱陰電性）

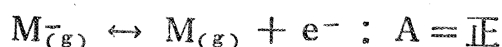
- 1 電子親和力——由氣態陰離子移去電子所需之能量



A 值愈大表示該原子對電子之吸引力愈大。A 值為負時，表示該原子對外加電子具排斥情形。一般中性原子對第一

個電子之加入，其A值為正，而對第二、第三個電子之加入時，其A值則為負。

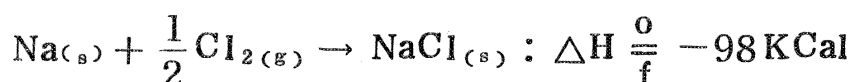
此因兩者陰電荷之互斥引起，即



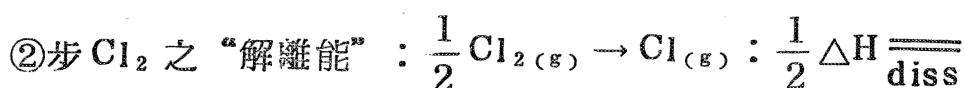
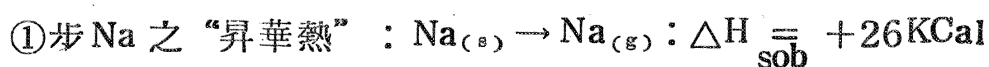
知：{第一電子親和力與該元素之陰離子（ $M^-$ ）之游離能相同  
 {第二電子親和力與該元素之陰離子（ $M^{2-}$ ）之游離能相同  
 一元素之電子親和力通常間接由熱力學數據計算以決定，但用於計算之各值不準確性而影響電子親和力之精確性，故僅可測出數種元素而已，且週期表之變化規律不完整。

茲求  $\text{NaCl}_{(s)}$  之格子能應用勃恩—哈伯循環說明之。

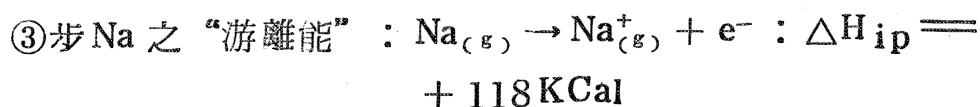
已知  $\text{NaCl}_{(s)}$  之生成熱為  $-98 \text{ KCal / mole}$



此過程設想為：

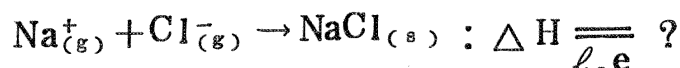


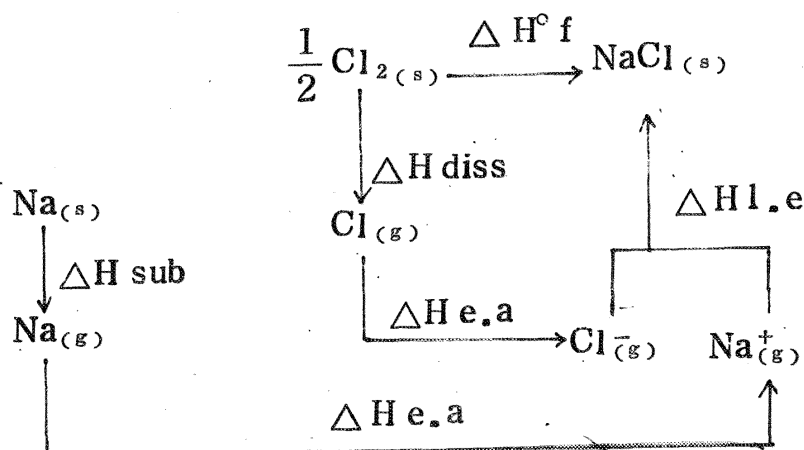
$$\frac{1}{2} (+58) = +29 \text{ KCal}$$



$$\Delta H_{\text{e.a}} = -87 \text{ KCal}$$

⑤步各氣態離子凝結為固態  $\text{NaCl}$ ，此能量為  $\text{NaCl}$  之“格子能”（Lattice energy）





由Hes's Law知  $\Delta H^{\circ} f = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{ip}}$

$+ \Delta H_{\text{e.a}} + \Delta H_{\text{l.e}}$

求得  $\Delta H_{\text{l.e}} = -184 \text{ KCal/mole of NaCl}$

(附表一.) Electron Affinity Values (eV) of the Elements (作品板示)

## 2 負電性：

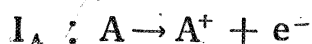
負電性是對表示原子對電子之吸引程度，一般分為兩種由 I (游離能) 和 A (電子親和力) 之和決定 → Mulliken Scale，另一由鍵能決定 → Pauling Scale。

### (A) 密立根之負電性：

① 於 1934 年 R. S. Mulliken 訂兩原子之電子轉移情形決定負電性值於近代 (1962 年) 則以 Hinze 和 Jaffe 推廣。

於  $A^- B^+ \leftrightarrow A^+ B^-$  過程中，若 A, B 具相同之負電性，則兩離子具相同之能量，於左方由游離能決定 B 之能量，由電子親和力之決定

A 之能量



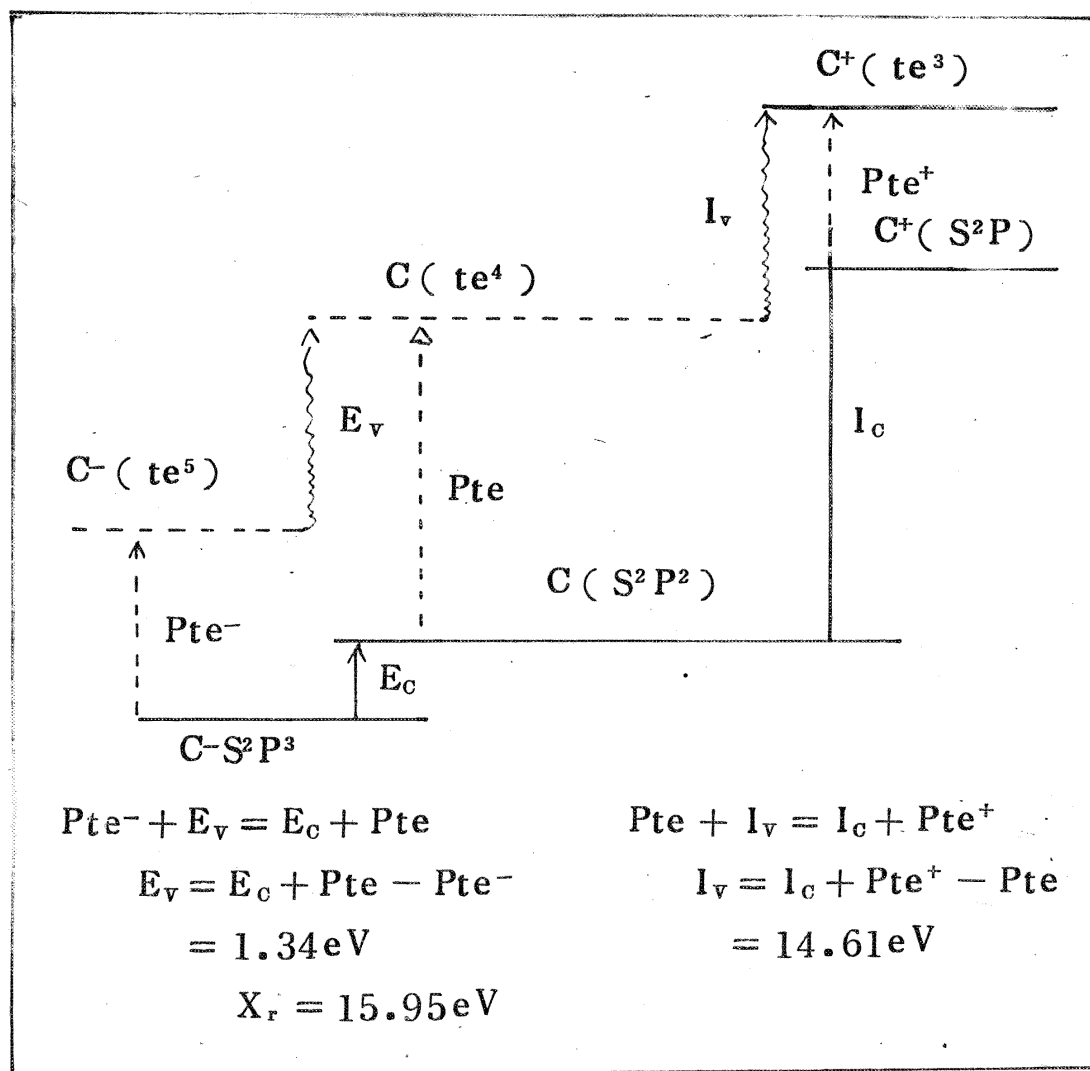
於右方則反之



A, B 之負電性相等時， $I_B - E_A = I_A - E_B$  或  $I_A + E = I_B + E_B$

負電性值  $A > B$  時，則  $(I_A + E_A) > (I_B + E_B)$   
 故 Mulliken Scale 之負電性定義為游離能和電子親和力之和。

② 負電性與原子之電子組態有關，例於碳其電子組態於  $2S^2 2P^2$  及  $2S^1 2P^3$   $C^- (S^2 PPP)$ ， $C (S^2 PP)$  及  $C^+ (S^2 P)$  情形中之能量，如下圖)



P 表提陞

I 表游離能

E 表電子親和力

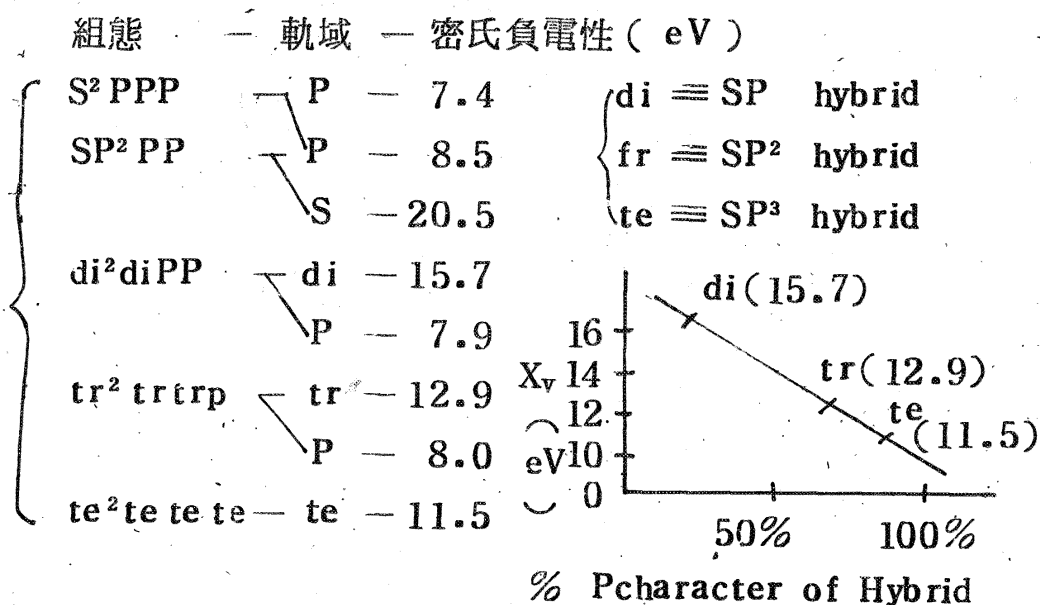
知： $\left\{ \begin{array}{l} C^+ \text{ 和 } C \text{ 之能量差由碳之第一游離能決定} \\ C^- \text{ 和 } C \text{ 之能量由碳之電子親和力決定。} \end{array} \right.$

碳之負電性（實際上為P軌負電性）於  $S^2P^2$  為  $12.4\text{eV}$  於  $\text{CH}_4$  結構中碳以  $SP^3$  為結合軌域經 Hinze 和 Jaffe 用計算機求出 S 軌之 Mulliken 負電性值為  $29.9\text{eV}$ ，而 P 軌者為  $11.6\text{eV}$ 。

故碳於四面體結構中，應同時含兩種不同之負電性值。

由上圖藉 Computer 計出  $C$  ( te te te te )， $C^+$  ( te te te ) 及  $C^-$  ( te<sup>2</sup> te te ) 之混成組態時之能量為  $15.95\text{eV}$  方便起見通常以  $I$  (游離能) 和  $E$  (電子親和力) 之平均值以定負電性值，不以  $I$  與  $E$  之和決定。如(附表-2)

③軌域負電性隨混成軌域不同而變化(隨S軌和P軌之比率) 例如於氮原子



同一元素之 di - tr - te 之軌域負性值成正比，如上圖。

(B) Pauling 鮑林之負電性：

①最先提出負電性概念者為 Linus Pauling 訂 A B 元素中 ( A - A ) 和 ( B - B ) 與 ( A - B ) 之鍵能差為負電性值標準於  $A - B \leftrightarrow A^+B^-$  之離子共振形式，此物系能量相差大時，離子性大，則 A 和 B 元素之負電性相差大。即設  $X_A$  及  $X_B$  為 A，B 原子之負電性，則其 empirical form equation 為  $|X_A - X_B| = 0.208 [ D_{AB} - ( D_{AA} D_{BB} )^{\frac{1}{2}} ]^{\frac{1}{2}}$

其中：

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{AB} \text{ 表 } A B \text{ 分子之鍵能，} D_{AA} \text{ 及 } D_{BB} \text{ 分別表示 } A_2 \text{ 及 } B_2 \text{ 分子之鍵能。} \\ 0.208 \text{ 爲能量單位換算因子由 eV 換爲 KCal} \\ (D_{AA} \cdot D_{BB})^{\frac{1}{2}} \text{ 爲幾何平均鍵能} \end{array} \right.$$

例：於鹵化氫結合物中，H X之實測鍵能較其幾何平均鍵能

$$(D_{HH} \cdot D_{XX})^{\frac{1}{2}} \text{ 爲大，此因HX具極性所致。}$$

故 Pauling 以極性分子之額外結合能作爲原子間負電性差異的量度。

- ②上述 Pauling 之負電性值經 A.L. Allred 由熱化學數據校正而得新 Pauling Scale 之負電性值，此與 Mulliken Scale 者成直綫比例關係，即

$$X_P = 0.34 \times X_M - 0.20$$

- ③負電性值最終係以 Slater's rules (亦爲 Allred 和 Rochow 研究之一) 以價電子 (Valence electron) 之作用力計出

$$|F| = e^2 \times \frac{Z}{r^2} \quad (r \text{ 爲原子之共價半徑，} Z \text{ 爲原子核}$$

之陽電荷數)，此 F 值與 Pauling Scale 負電性值  $X_P$  成直綫關係，即

$$X_P = 0.36 \times \frac{Z}{r^2} + 0.7$$

依此式計算得元素之負電性值。

- ⊃第二部分——共價鍵能 (The energies of Covalent bonds)

實驗鍵能係分離分子爲其成分原子之內能  $\Delta E$  (internal energy) 變化 (於 25 °C, 1 atm 狀況下)。

對雙原子之分子  $AB_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)} : \Delta E$

此  $\Delta E$  即為鍵能 (Bond energy) 亦為  $AB_{(g)}$  之解離能  $D_{AB}$  (The bond dissociation energy)

對多原子之分子，例於  $CO_2$  ( $O=C=O$ ) 或  $H_2O$  ( $\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \end{array}$ ) 分子中。

(三) 第三部分——負電性與鍵能之關係討論

1 早期 Linus Pauling 列出方程式

$$D_{(A-B)} = \frac{1}{2} [ D_{(A-A)} \times D_{(B-B)} ] + 23 \times (X_A - X_B)^2 \quad \dots\dots\dots(\text{甲})$$

可直接由  $\Delta H$  (Enthalpy Change) 求出金屬元素之負電性而對非金屬元素則改以等比中項取代等差中項

$$D_{(A-B)} = [ D_{(A-A)} \times D_{(B-B)} ]^{\frac{1}{2}} + 30 \times (X_A - X_B)^2 \quad \dots\dots\dots(\text{乙})$$

但(乙)式尚不能正確求出 (Se-H) (Te-H) (C-S) 三者之鍵能，故設想將(乙)式改為調和中項而冠以適當係數為

$$D_{(A-B)} = \frac{2 \times D_{(A-A)} \times D_{(B-B)}}{D_{(A-A)} + D_{(B-B)}} + 33 (X_A - X_B)^2 \quad \dots(\text{丙})$$

茲(乙)及(丙)式計算非金屬元素之負電性差 ( $X_A - X_B$ )

$$\begin{aligned} \text{由(乙)式 設 } \Delta' &= D_{(A-B)} - [ D_{(A-A)} \times D_{(B-B)} ]^{\frac{1}{2}} \\ &= 30 \times (X_A - X_B)^2 \end{aligned}$$

$$\text{則 } |X_A - X_B| = 0.18 \sqrt{\Delta'}$$

$$\begin{aligned} \text{由(丙)式 設 } \Delta &= D_{(A-B)} - \frac{2 \times D_{(A-A)} \times D_{(B-B)}}{D_{(A-A)} + D_{(B-B)}} \\ &= 33 \times (X_A - X_B)^2 \end{aligned}$$

$$\text{則 } |X_A - X_B| = 0.17 \sqrt{\Delta}$$

2 討論：

(1) 由上知，若由 Pauling 之(乙)式 (Se-H) 之  $\Delta' = -1.6$  (

Te-H) 之  $\Delta' = -1.9$  及 (C-S) 之  $\Delta' = -2.4$  三者不能求出而利用(丙)式則可求出 (Se-H) 及 (Te-H) 之負電性差值。

(2) 由(丙)式計算結果顯示對於負電性差較大者  $(X_A - X_B) > 1.5$

例於 Si-O 之  $0.17 \sqrt{\Delta} = 1.2$ ，公認  $(X_A - X_B) = 1.7$  H-F 之  $0.17 \sqrt{\Delta} = 1.5$  公認  $(X_A - X_B) = 1.9$ ，造成此誤差之原因係因兩原子結合中，離子性增強產生顯著的 Fajan's effect 因而減低 H-F 原有之靜電吸引力，令測出之  $D(H-F)$  較由負電性所形成之  $D(H-F)$  為小，若兩原子之半徑相差小時，Fajan's effect 則減弱。

(3) 若兩原子之負電性相差小  $(X_A - X_B) < 0.2$  時，例於 P-H ( $0.17 \sqrt{\Delta} = 0.5$ ，公認  $(X_A - X_B) = 0.0$ )，C-I ( $0.17 \times \sqrt{\Delta} = 0.5$ ，公認  $(X_A - X_B) = 0.0$ ) 此等誤差解釋為因兩原子半徑不等結合中價電子出現於半徑小原子之效應強，令此鍵具極性，以增大吸引力。

故測出之  $D_{(A-B)}$  大於由負電性估計之  $D_{(A-B)}$ 。

(4) 綜合上述，負電性值甚其週期性之規律變化。

而可預測化合物之鍵結形式。兩元素之負電性相差大時，結合為離子性化合物，相差不大時可作為共價鍵之極性度 (Degree of Polarity) 之指標。

#### 四第四部分——格子能

1. 離子晶體由其成分元素生成時，必為放熱反應，例如 NaCl 之生成熱可由熱化學之黑斯定律推出。

2. 格子能之理論——早期有 Born Haber Madelung 等學者研究主要以兩點推求：

(1) 兩離子之靜電吸引及排斥力，即 Coulomb's 庫倫定律

$$f = \frac{q_1 \times q_2}{r^2}$$



(2)離子接觸時之短程互斥作用。

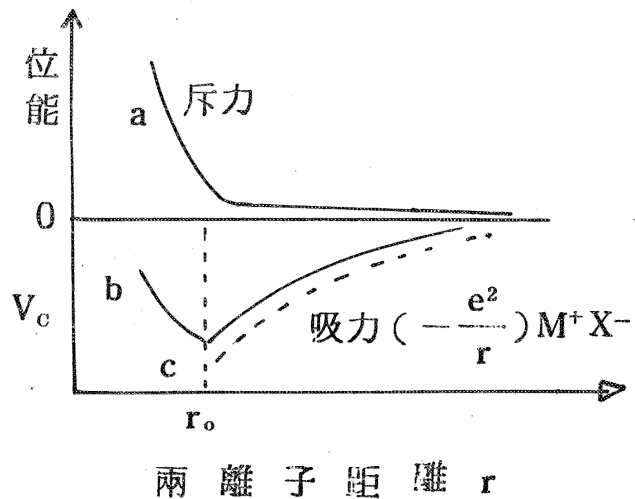
3. 依上段理論計算  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  之格子能  $V_c = \frac{1.7476 \times 332.2}{2.81}$

-207 KCal / mole。實測之  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  之格子能則為 186 KCal / mole

此差值 21 KCal / mole 之來源為何？

(1)於庫倫靜電力理論中，僅考慮將離子靠近結合，此時離子接近至某一特定點時起“接觸”而令電子軌域重疊，引起強烈之互斥力，此致  $\text{NaCl}$  晶體具低壓縮性質。

兩離子堆集時相距太近時，互斥過大，相距太遠時吸引力過小，故兩者相距宜適當晶體方可穩定，如右圖示。



- a 綫表重疊互斥位能
- c 綫表庫倫位能
- b 綫表總位能

(2)離子短程重疊互斥作用不易求知，一般知此種相斥力和

$\frac{1}{r^n}$  ) 成正比 ( n 值由 5 到 12 不等 )。

故化學上離子間距達平衡點時之總位能  $V_T$

$$V_T = \frac{N \times e^2}{r_0} \times \left( 1 - \frac{P}{r_0} \right) \text{ 式表示之}$$

( P 即與重疊互斥力有關之常數，一般晶體之 P 值為 0.311 埃 )，則於  $\text{NaCl}$  晶體之

$$V_T = \frac{1.7476 \times 332.2}{2.81} \times \left( 1 - \frac{0.311}{2.81} \right)$$

$$= -184 \text{ KCal / mole}$$

此時與實測之格子能 186 KCal / mole 相近

## 二、結論：

對一般離子晶體之格子能計算之理論通式

$$U_{\text{theor}} = -V_T = \frac{M \times N \times e^2 \times Z^+ \times Z^-}{r_0} \times \left( 1 - \frac{0.311}{r_0} \right)$$

$$= \frac{332.2 \times M \times Z^+ \times Z^-}{r_0} \times \left( 1 - \frac{0.311}{r_0} \right) \text{ (KCal/mole)}$$

上式稱為 Born-Mayer 方程式

依公式計出一些離子晶體之  $U_{\text{theor}}$  理論格子能  $U_{\text{exp}}$  實測格子能比較表如下：

化合物	$r_0$ (Å)	S	I	$\frac{1}{2}D$	A	$-\Delta H_f$	$U_{\text{exp}}$	$U_{\text{theor}}$
LiF	2.01	36.5	126.4	18.3	83.6	146.3	244	244
NaF	2.31	26.0	120.0	18.3	83.6	136.0	217	218
LiCl	2.57	36.5	126.4	29.0	87.3	97.7	202	199
KCl	3.14	21.5	101.6	29.0	87.3	104.2	169	167
KBr	3.28	21.5	101.6	23.0	82.0	93.7	158	160
NaI	3.23	26.0	120.0	18.0	75.7	68.8	157	162
MgO	2.10	35.9	525.9	59.2	-170	143.8	935	941
SrO	2.57	39.2	388.6	59.2	-170	141.1	795	793
CaO	2.40	46.0	417.6	59.2	-170	152	845	842
KF	2.66	21.5	101.6	18.3	83.6	134.5	192	193

## 三、總結論：

(一) 密立根之負電性定義是以 I (游離能) 和 E (電子親和力) 之平均值。

(二) Hinze 和 Jaffe 推廣 Mulliken Scale 負電性求出軌域負電性，原子於基態及化合態時，不同之負電性。同一原子於  $SP$ ,  $SP^2$ ,  $SP^3$  混成軌域之負電性成直線規律性。

(三) 鮑林之負電性定義是以鍵能之相差值為標準，首以等比中項：

$$D_{(A-B)} = [ D_{(A-A)} \times D_{(B-B)} ]^{\frac{1}{2}} + 30 ( X_A - X_B )^2$$

經作者調整為調和中項：

$$D_{(A-B)} = \frac{[ D_{(A-A)} * D_{(B-B)} ] \times 2}{D_{(A-A)} + D_{(B-B)}} + 33 \times ( X_A - X_B )^2$$

(四) Slater's rule 之負電性關係式為  $[ X_P = 0.36 \times \frac{Z}{r} + 0.7 ]$

$$\text{電子作用力 } |F| = e^2 \times \frac{Z}{r^2}$$

(五) A. L. Allred 利用熱化學數據得新 Pauling Scale 負電性  $X_P$  與 Mulliken Scale 負電性  $X_M$  之關係式為  $[ X_P = 0.34 \times X_M - 0.2 ]$ 。

(六) 共價鍵能與解離能之區別實例說明，解離能與原子之結合情況；結合域、鍵數、原子序、連接原子不同而異。

(七) 負電性與鍵能之關係式說明負電性差以判斷鍵結情形，電雙極性、離子性強度之說明。

(八) 離子晶體之格子能之理論求解值與實測值之比較。

介紹 Born - Haber Cycle 庫倫靜電力之位能與離子堆集關係

$$V_c = \frac{MN \times e^2}{r} \quad (M \text{ 爲 Maclelung Constant})$$

得理論格子能之通式 Born-Mayer 公式為

$$U_{\text{theor}} = \frac{332.2 \times M \times Z^+ \times Z^-}{r_0} \times \left( 1 - \frac{0.311}{r_0} \right) \quad \text{KCal / mole}$$

四、本作品參考資料為：

(一) Chemical Bonding and Structure — Ernest Griswold

(二) Inorganic Chemistry — Purcell and Kotz

- (三) University Chemistry — — Bruce H. Mahan
- (四) Chemistry A Conceptual Approach — — Mortimer
- (五) A Text Book of Physical Chemistry — — Adamson
- (六) College Chemistry — — Linus Pauling