
КОНЦЕПЦИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ – ИНТЕГРИРУЮЩИЙ АСПЕКТ ВЕЛИЧИНЫ

С.Ю. Елисеев

*Минск, Белорусский государственный педагогический
университет имени Максима Танка*

Постоянное сокращение доли химических дисциплин в учебных планах технических вузов требует новых подходов к изложению учебного материала. Многие авторы приходят к мысли об объединении всех теоретических курсов и созданию единого курса, основанного на современных фундаментальных понятиях квантовой химии, статистической термодинамики и химической кинетики. При таком подходе удастся сохранить единство определений, обозначений, терминологии, избежать повторения одних и тех же тем, на различных этапах обучения, создать представление об общности подходов, взаимосвязи различных разделов химии, о сравнительно небольшом количестве фундаментальных законов, лежащих в их основе.

При таком подходе уменьшается доля описательной части курса, требующей механического запоминания, и растет доля логически и математически обусловленной информации, требующей знания основных законов и умения ими пользоваться [1, 2, 3].

Все более широкое распространение получают подходы в подаче знаний в виде справочных руководств [2, 4], сочетающих научную строгость определения различных понятий с компактностью изложения материала. И здесь большое значение может иметь более активное использование таких «комплексных» понятий, как относительная электроотрицательность, стандартные электродные потенциалы, координационное число и другие. Для объяснения любого из этих понятий необходимо привлечение сведений из различных разделов химии. С другой стороны – широкое использование подобных понятий актуализирует знание разделов химии, использованных для их объяснения. Этот тезис можно проиллюстрировать на примере понятия – относительная электроотрицательность.

Впервые понятие электроотрицательности Л. Полинг предложил в 1932 году в статье посвященной природе химической связи в рамках развиваемого им метода валентных связей [5]. Он исходил из того, что атомы объединяются в молекулы с помощью химических связей, в образовании которых принимают участие в основном внешние (валентные) электроны. Свойства химической связи выражаются через ее количественные характеристики – длину, энергию, полярность, поляризуемость.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности между атомами, образующими связь. Склонность атомов притягивать к себе электроны связи и характеризуется эмпирическим критерием – электроотрицательностью.

Л. Полинг отметил, что для любой пары атомов АВ энергия простой связи А—В обычно больше, чем среднее из энергий простых связей А—А и В—В. Т. е. по какой-то причине возникает дополнительное взаимодействие, которое Л. Полинг объяснил возникновением ионной составляющей связи. Этот ионный характер связи АВ увеличит ее энергию по сравнению с тем, что ожидалось в случае чисто ковалентной связи.

Л. Полинг произвольно принял для водорода $\chi_{\text{H}}=2,1$ как стандартную величину для сравнения. Отсюда можно определить коэффициенты электроотрицательности для других элементов, если имеются данные для соответствующих энергий связи. Таким образом, Л. Полинг составил свою первую таблицу [6].

Однако не всегда имеются термодинамические данные соответствующих энергий связи и это является главным недостатком метода, так как многие из требующихся энергетических величин нельзя непосредственно определить, а нужно применять термодинамические методы. По этой причине, хотя основные черты шкалы коэффициентов электроотрицательности Полинга сохраняются, его метод определения отдельных величин не считается в настоящее время самым удобным.

С самого начала относительно понятия электроотрицательности началась длительная полемика. Так как точное измерение электроотрицательности невозможно, в настоящее время существуют несколько шкал электроотрицательностей и несколько методов их вычисления. Однако за исключением относительно небольших различий большинство шкал хорошо согласуются друг с другом и внутренне не противоречивы [7].

Так Р. Малликен в 1934 году предложил другую интерпретацию электроотрицательности атома, в которой рассматривается переход электронов между атомами данной пары атомов АВ. И в его интерпретации электроотрицательность атома соответствует изменению энергии $I_{\text{A}} - E_{\text{B}}$, где I – энергия ионизации, а E – сродство к электрону (выделяющаяся энергия при приобретении электрона атомом) соответствующего атома.

Соотношение между электроотрицательностью по Р. Малликену χ_{M} вычисленной из энергии ионизации и энергии сродства для основного состояния, и электроотрицательностью по Л. Полингу $\chi_{\text{П}}$ хорошо описывает уравнение

$$\chi_{\text{П}} = 0,336 (\chi_{\text{M}} - 0,615) \quad (1)$$

Хотя этот метод опирается на твердую теоретическую основу, имеется некоторое неудобство - значения сродства к электрону часто нелегко получить.

Оллред и Рохов (1958) [8] рассматривают электроотрицательность атома как силу притяжения между этим атомом и электроном, удаленным от ядра на ковалентный радиус - F . Это определение электроотрицательности, конечно, весьма отличается от определения Полинга, однако значения F можно связать со шкалой коэффициентов электроотрицательности Полинга при помощи простого эмпирического выражения

$$\chi_{\text{П}} = F + 0,744 \quad (2)$$

Было сделано много попыток получить лучшую количественную оценку атомной электроотрицательности.

Горди например [7] предлагал определять электроотрицательность как потенциал, обусловленный частично экранированным зарядом ядра, на расстоянии ковалентного радиуса. Размерность электроотрицательности в данном определении — энергия/электрон.

Один из наиболее интересных и полезных вкладов в понятие электроотрицательности вносит представление о выравнивании электроотрицательностей при образовании устойчивой связи. Это представление было введено Сандерсоном [8] в качестве постулата.

Как можно видеть различные авторы подходили к понятию электроотрицательности атома с различных сторон. Тут рассматривались и термодинамические данные, и физические свойства атомов, и все более усложняющиеся представления квантовой химии. Но во всех случаях получались коррелирующие между собой величины, что может служить дополнительным доводом в пользу фундаментальности данного понятия.

Список литературы

1. Дибров, И.А. Неорганическая химия / И.А. Дибров. – СПб.: Лань. 2001. – 432с.
2. Семенов, И.Н. Химия / И.Н. Семенов, И.Л. Перфильева. – СПб.: Химия, 2000. – 656с.
3. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии / К. Хаускрофт, Э. Констебл. – М.: Мир. – 2002. - 2 т.
4. Общая химия в формулах, определениях, схемах / И.Е. Шиманович, М.Л. Павлович, В.Ф. Тикавый, П.М. Малашко; под ред. В.Ф. Тикавого - Мн.: Універсітэцкае, 1996. – 528с.
5. Полинг, Л. Природа химической связи / Л. Полинг // Журнал Американского химического общества. – 1932. – 54 (9).
6. Полинг, Л. Общая химия / Л. Полинг. – М.: Мир. 1974. – 846с.
7. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. – М.: Химия, 1976. – 568с.
8. Sanderson, R.T. Inorganic Chemistry / R.T. Sanderson. – New York. Reinhold Publishing Corporation. 1967. – 348p.