

有關離子鍵與共價鍵的疑問以及熔點的迷思

蔡蘊明 (整理於 2014/0509)

李欣融問我法揚士規則(Fajans' rule)，我愣了一下，因為對我而言，這個名詞已經很久遠了，若去查國家教育研究院學術名詞網，還查不到其中文名詞呢！實際上從來沒有一個老師教過我法揚士規則，倒是在唸大三無機時用的無機課本提到過，那是與無機的離子化合物之共價性有關，有興趣者可上網查一下其內容。其實我們在課堂上也並非沒有談過類似的概念，在談到離子鍵之共價性時，曾用一個氣態分子(NaCl)作為例子，說明了陰離子(價電子較多)上的電子會被陽離子的正電荷拉向正電荷那一方，稱為偏極化(polarization)，導致離子性降低而共價性增高。究竟什麼因素會導致共價性增高(也就是偏極化增高)呢？那當然是陽離子的正電荷愈高，或是陰離子上的電子愈多時，愈容易偏極化咯。對陽離子而言，具有同樣的電荷時，體積愈小者正電荷密度愈高，當然偏極化愈容易。就陰離子而言，體積愈大者價電子受到核電荷的束縛愈低，被正電荷偏極化的程度就會愈高。再回到陽離子來看，當電荷以及體積相同時，具有 d 軌域者通常核電荷較高，而 d 軌域電子對核電荷的遮蔽效應較差，造成有效電荷較高，因此偏極化也會增高。例如鈉離子與亞銅離子(Cu⁺)體積相當，但是前者價電子感受到的有效電荷為2.2，而後者為3.7。以上所述，其實正是法揚士規則的精要。

Q: 我在公佈欄看到教授提到一些關於法揚士規則的東西，產生了一些問題，有段話是這樣子的:~~~談到陰離子(價電子較多)上的電子會被陽離子的正電荷拉向正電荷那一方，稱為偏極化(polarization)，導致離子性降低而共價性增高~~~。可是在高中化學中常常有比較熔點大小的題目(參考書中)，像是比較 MgO，NaCl，KCl，和 KI，答案是MgO > NaCl > KCl > KI。書上典型的解釋是說陽離子與陰離子之電荷越大，離子半徑越小，離子間靜電吸引力越強，離子鍵越強。但是這不就和最前面講的~電荷密度越高，當然偏極化越容易，導致共價性增高(也就是偏極化增高)~ 有矛盾的地方？

Ans: 謝謝你俊焜，終於有一些回應！對於你的問題，我要指出，法揚士規則只是在討論離子化合物鍵結的共價性，並未說共價性高者熔點高。說實在的，熔點的高低是不易預測的，雖然仍有一些大趨勢的存在，但問題仍有些複雜(請參考後述)。就你所提的例子，MgO 是正二價與負二價的離子，庫倫力較大，基本上沒什麼意外在此問題中其熔點較高，後面三個都是一價的，比較起來可能公平一些(請參考後述)。原則上離子鍵是沒有方向性的(isotropic)，而共價鍵是有方向性的(anisotropic)，造成的結果是共價鍵的化合物，分子與分子之間的作用力較為薄弱，通常(非絕對，例如網狀固體)熔點與沸點都較離子化合物為低。在這個前題下，離子鍵的共價性越高時熔點會降低。

現在我們來看另一個例子，那就是 NaCl 與 CaCl₂，二者的陰離子都是相同的，至於陽離子中，Na⁺ 半徑為 116 pm，而 Ca²⁺ 半徑為 114 pm，此二陽離子半徑類似，比起來較公平。NaCl 的熔點為 800 °C 而 CaCl₂ 為 772 °C，現在你就看到共價性的影響了。我認為參考書的問法實在是很糟而且可怕的，它模糊並混淆了一個問題！現在你應可回過頭來批評那幾個一價的離子化合物了。

再多加一個例子，MgCl₂，Mg²⁺ 半徑為 86 pm，熔點為 712 °C，請用這組數據來檢驗你的參考書規則。(註：以上半徑數據基於六配位離子；equivalent conductance at mp: NaCl 133, CaCl₂ 51.9, MgCl₂ 28.8，這組導電度數據是離子性的參考數值)

對法揚士規則我再補充說明一下，Pauling 看鍵結是從共價鍵出發，然後從原子的電負性去看電子的偏離。法揚士則是從離子鍵出發，然後去看電子的回偏，二者實在是一體的兩面。

然而問題就這麼單純嗎？各位已經學過熱力學了，也做過一些題目，應該清楚的瞭解如何計算出熔點，換言之，在那個平衡的溫度， $\Delta G^{\circ}_{\text{fusion}} = 0$ ，利用 $\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}}$ 和 $\Delta S^{\circ}_{\text{fusion}}$ ，就可以算出熔點，亦即

$$T (\text{熔點}) = \Delta H^{\circ}_{\text{fusion}} / \Delta S^{\circ}_{\text{fusion}}$$

也就是說，看待這個平衡不僅僅是考慮能量而以，也就是 $\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}}$ ，還需要考慮亂度的變化，這才是問題困難之處。各位高中時在參考書上看到的說法，並未看到真正的問題核心。至於這些離子化合物融化的亂度變化，就不容易預測了，這也是預測熔點高低困難之處，更是大學普化課本或無機化學課本不去討論的原因。

我常覺得在大學普化課裡，各位需要丟棄高中參考毒書所多學的半調子概念，重新的以較完整而輕鬆的方式來架構化學的概念！你將會發現未來對你最重要的，還是那些趨勢非常明確的大原則，才是需要先掌握好的。