

研究简报

用结构参数 P_i 和 P 研究一些元素和无机物的能量性质

杨 锋*

(西南师范大学化学化工学院, 重庆 400715)

罗明道 屈松生

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词: 结构参数 能量 无机物 元素 相关性
分类号: O641.122

在文献[1]中,作者曾对 Randic 的价连接性值 δ^v [2]作了改进,使其能适用于无机体系。本文将进一步考虑原子中电子之间的相互作用和总电子数对原子性质的影响,以期改进后的原子结构参数不仅能用于无机化合物体系,也能用于元素性质的相关性研究。

1 计算方法

考虑电荷-半径比是一个重要的原子结构参数,我们将以它为基础,同时考虑电子之间的相互作用及总电子的影响,定义原子结构参数 P_i 为:
$$P_i = \frac{0.3Z_i^*}{r_i} \left(1 + \frac{n_i^*}{n_i}\right) \left(1 + \frac{m_i}{z}\right) \quad (1)$$

式(1)中, Z_i^* 为原子 i 的有效价电子数[1],其定义见式(2), r_i 为原子 i 的单价共价半径的相对值(令碳的单价共价半径 0.077 nm 为 1), n_i^* 和 n_i 分别为原子 i 价层最高有效主量子数[3]和主量子数, m_i 为原子 i 的成键电子数, z 为原子核外电子总数。式(1)乘系数 0.3 是为了使四价碳的 P_i 值取 4,以便应用于有机体系(例如,对 $\text{CH}_4 \sim \text{C}_6$ 的各种异构体, $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ 的直链烃共 86 个化合物,用 P 相关其标准生成焓,相关系数达 0.99 以上,预测值和实验值很接近。)

式(1)中, $\frac{Z_i^*}{r_i}$ 为原子的电荷-半径比, r_i 越小, Z_i^* 越大,对原子 i 的影响也越大。 $\left(1 + \frac{n_i^*}{n_i}\right)$ 表示随周期数的增加,电子之间的相互作用增强,故 n_i 从 1~7, $\left(1 + \frac{n_i^*}{n_i}\right)$ 是递减的。 $\left(1 + \frac{m_i}{z}\right)$ 表示总电子数和成键电子数对原子的影响, m_i 越大, z 越小,对原子的影响越大。

$$Z_i^* = (I - 0.5)n_i^* \quad (2)$$

I 为鲍林电负性值。 n_i^* 意义与式(1)中的相同。其推导过程见文献[1]。

n 个原子组成的分子,其结构参数 P 定义为:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \quad (3)$$

收稿日期:1999-01-19。 收修改稿日期:1999-04-09。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773033)。

* 通讯联系人。

第一作者:杨 锋,男,35岁,博士,副教授;研究方向:结构与性质关系。

18 803-805

0611.6

0612

2 结果与讨论

2.1 P_1 对部分元素第一电离能 E_1 的研究

$$\text{在式(2)中,对元素来说, } m_1=0, \text{故式(1)简化为: } P_1 = \frac{0.3Z_1^*}{r_1} \left(1 + \frac{n_1^*}{n_1}\right) \quad (4)$$

选取 Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Cu 共 22 个元素, 用式(4)计算各元素 P_1 , 并用 P_1 相关各元素的第一电离能 E_1 ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[4], 结果为:

$$E_1 = 440.77 + 270.92P_1, R = 0.9644 \quad N = 22 \quad S = 86.9 \quad (5)$$

其中, R 为相关系数, N 为回归样品数, S 为回归方程标准差。

可见, P_1 对单独元素的电离能具有较好的相关性, 说明式(1)不仅适用于分子中的原子, 也适用于单独的原子。通过 E_1 对 P_1 作图(图略)发现, 主族元素中 B、Al 偏离直线较远, 这是因为 B、Al 价电子结构为 ns^2np^1 , 电离一个电子后形成 ns^2 , ns^2 上的两个电子配对较为稳定, 故 B、Al 容易电离一个电子, 第一电离能较小。过渡元素对直线均有一定程度的偏差, 这可能是由于过渡元素价电子层结构较复杂, 电子之间的相互作用难以确定。

2.2 P 对 TiX_n 体系标准生成焓的研究

P 对 TiX_n 体系 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, n = 1 \sim 4$), 用式(1)和(3)计算各化合物的 P 值并和相应的标准生成焓^[5] ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 进行相关性研究, 得:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 478.01 - 99.36P, R = 0.9904 \quad N = 16 \quad S = 68.0 \quad (6)$$

P_1 能区别同一元素不同的价态, 如 Ti(1)、Ti(2)、Ti(3)、Ti(4) 的 P_1 分别为 0.8930、0.9318、0.9706、1.1789。预测值与实际值十分接近, 但 TiI_n 偏差相对大一些, 这与 I 原子电子数多, 电子之间的作用更复杂有关。

2.3 P 对 $A_m B_n$ 型过渡元素化合物标准生成焓的研究

对于下列化合物: $\text{CdF}_2, \text{CdCl}_2, \text{CdBr}_2, \text{CdI}_2, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CoF}_2, \text{CoCl}_2, \text{CoBr}_2, \text{CoI}_2, \text{CuF}_2, \text{CuCl}_2, \text{CuCl}_2, \text{CuBr}, \text{CuBr}_2, \text{CuI}, \text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{FeBr}_2, \text{FeI}_2, \text{MnF}_2, \text{MnCl}_2, \text{MnBr}_2, \text{MnI}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{HgCl}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2, \text{HgI}_2, \text{HgBr}_2, \text{NiF}_2, \text{NiCl}_2, \text{NiBr}_2, \text{NiI}_2, \text{AgF}, \text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}, \text{UF}_4, \text{VCl}_2, \text{VCl}_3, \text{ZnCl}_2, \text{ZnBr}_2, \text{ZnI}_2, \text{ZrCl}_4, \text{PbI}_2$ 共 46 个, 用式(1)~(3)计算各化合物的 P 并和相应的标准生成焓^[4] ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 进行线性回归, 得:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 305.38 - 90.96P, R = 0.9409 \quad N = 46 \quad S = 104.2 \quad (7)$$

通过对预测值与实验值相关误差进行计算和分析, 发现下列情况偏差较大: (1) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$ 。(2) 部分碘化合物, 如 $\text{MnI}_2, \text{CuI}, \text{AgI}$ 等。第一种情况可能是因为 Hg_2^{2+} 的惰性电子对效应, 使 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$ 易于形成, 故生成焓的实验值要小于计算值。第二种情况可能是由于碘离子极化作用强, 尤其是和 Cu^+, Ag^+ 等的相互极化使 CuI, AgI 等化合物较稳定, 故其生成焓的实验值大于预测值。

由于上列化合物包含过渡元素, 而过渡元素外层电子之间的相互作用复杂, 氧化态也多态, 考虑到这些因素, 相关结果是比较合理的。

为了将本文中用的方法与文献[1], [2]进行比较, 我们选择了 $\text{CdF}_2, \text{CdCl}_2, \text{CdBr}_2, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CoF}_2, \text{CoCl}_2, \text{CuF}_2, \text{CuCl}_2, \text{CuCl}, \text{CuBr}, \text{FeBr}_2, \text{MnI}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{HgBr}_2, \text{AgF}, \text{AgBr}, \text{AgI}, \text{HgI}_2, \text{UF}_4$ 共 20 种化合物, 用本文、文献[1]、文献[2]中的方法分别相关这 20 种化合物的标准生成焓, 其

相关系数分别为 0.9644、0.9533、0.8972。可见,标准差分别为 105.7、123.7、174.4。本文所用的方法优于文献[1]、[2]。

式(1)的定义还能对氢给出合理的赋值:2.4973。对一些含氢的硅化物,如 SiH_3F 、 SiH_2F_2 、 SiHF_3 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiH_3Br 、 SiH_2Br_2 、 SiHBr_3 、 SiH_3I 、 SiH_2I_2 、 SiHI_3 等 12 个化合物,其分子结构参数 P 和该系列化合物标准生成焓^[6]的相关系数达到 0.9560。

我们用结构参数 P_1 和 P 研究了单独原子和 A_mB_n 型化合物的能量性质,由于是从分子或原子的拓扑结构出发进行研究,这是一种形式化的方法,它需要部分实验数据为基础进行回归分析,对其它类型分子的应用还需要进一步研究。

另外,(1)中 $(1 + \frac{n_1^*}{n_1})$ 项代表了不同周期的元素,核外电子间作用的情况是不一样的,随周期数增加, $(1 + \frac{n_1^*}{n_1})$ 递减,说明随 n_1 增加,电子之间相互作用增强。 $\frac{m_1}{z}$ 说明成键电子数受核外电子总数的影响程度。

本文中的 r_1, I 取自文献[4]。

参 考 文 献

- [1] YANG Feng(杨 锋), LUO Ming-Dao(罗明道), QU Song-Sheng(屈松生) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)* 1998, 14(2), 199.
- [2] Kier L. B., Hall L. H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic Press, New York, 1976, p82.
- [3] XU Guang-Xian(徐光亮), ZHAO Xue-Zhuang(赵学庄) *Huaxue Xuebao (Chinese J. Acta Chemica Sinica)*, 1956, 22, 441.
- [4] Stark J. G., Wallace H. G. translated by YANG Hou-Chang(杨厚昌) *The Handbook of Chemical Data(化学数据手册)*, Beijing: Chemical Industry Press, 1988, p25~28.
- [5] Dean J. A., translated by CAO Shi-Jie(操时杰) et al *Lang's Chemistry Handbook(兰氏化学手册)*, 13th Ed., Beijing: Science Press, 1981.
- [6] LI Liang-Chao(李良超), LUO Ming-Dao(罗明道), QU Song-Sheng(屈松生) et al *Xibei Daxue Xuebao (Chinese J. Northwest University)*, 1993, 6, 437.

STUDIES ON THE ENERGIES OF SOME ELEMENTS AND INORGANIC COMPOUNDS WITH STRUCTURAL PARAMETERS P_1 and P

YANG Feng * LUO Ming-Dao * QU Song-Sheng

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Normal University, Chongqing 400715)

(* Department of Chemistry, Wuhou University, Wuhou 430072)

Molecular structural parameter P was defined by atomic structural parameter P_1 . Using P_1 or P we correlated the first ionic energies of 22 elements or the standard enthalpies of formation of TiX_n ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, n = 1 \sim 4$) and of the A_mB_n compounds ($A = \text{transition elements}, B = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), good linear relationships were obtained.

Keywords: structural parameter energy inorganic compound element correlativity