

一个异核双原子氯化物分子键长的经验公式*

谭艳丹¹, 潘 锋²

(1. 重庆师范大学 化学学院 重庆 400047; 2. 第三军医大学 学员旅 重庆 400038)

摘 要: 试用元素电负性、原子价电子数和主量子数为参数建立一个简便公式, 用以计算异核双原子氯化物分子键长。用该式计算一些常见异核双原子氯化物分子的键长, 方法简单, 结果与实验值颇为一致。

关键词: 电负性, 价电子数, 主量子数, 键长

中图分类号: O641.12

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2007)02-0060-02

A Formula of the Bond Length of Heteronuclear Chloride Molecule

TAN Yan-dan¹, Pan Feng²

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047;

2. Third Military Medical University, Chongqing 400038, China)

Abstract In this paper an equation is given by using relating electronegativity, the valence electronic number and principal quantum number, in order to find an easy formula to calculate the bond length of two coupled-atoms diatomic chloride molecule. This calculation is very easy and the calculated results are basically in agreement with the experimental data.

Key words electronegativity, the valence electronic number, principal quantum number; bond length

理论上,用量子力学近似方法可以算出共价键的键长,实际上,对于复杂的分子,往往是通过光谱或衍射等实验方法来测定键长。分子键长的计算,目前尚无简单的方法,常用的 Pauling-Schomaker 及 Sanderson 公式虽然涉及参数较少,但计算值与实验值偏差很大,徐宝庆^[1]的方法虽然较准确,但其使用的是调整后的 Pauling 电负性值,且公式涉及元素周期因子、电负性^[2]、原子间距离及原子间共价半径等参数,给计算带来很大的困难。因此,本文试以元素电负性、原子价电子数和主量子数为参数,建立一个简便公式,用以计算异核双原子氯化物分子键长。

1 公式的建立

根据 Schomaker 等方法^[3],极性共价键的键长应由构成键的原子共价半径之和扣除部分离子性使共价键缩短的部分,这就需要定义一个离子性系数 i ,用来修正共价键键长。前人就此已经做了很多工作^[4-8],并提出了不同的计算公式^[6-8]。在文中,定义

i 为构成键原子 A 、 B 电负性差的绝对值与 A 、 B 所处的量子数和(P)与价电子数之和(n)的几何平均值之比,即

$$i = \frac{|X_A - X_B|}{\sqrt{np}} \quad (1)$$

电负性是原子在分子中吸引电子的能力,两个原子形成化合物,就是这两个原子共同吸引电子的结果。显然,成键原子 A 和 B 的电负性差越大,其离子性越强,键长趋于缩短;而原子的价电子数越多,价电子的相互作用越强,其离子性越弱,键长趋于增长。因此,极性共价键的键长应由构成键的原子共价半径之和扣除部分离子性使共价键缩短的部分,并用离子性系数加以修正。从而得到下列公式,用来计算异核双原子氯化物的键长

$$r_{AB} = (r_A + r_B)(1 - ki) \quad (2)$$

式中 i 为离子性系数, r_A 、 r_B 分别为原子 A 和原子 B 的共价半径, k 为常数。

* 收稿日期 2006-10-27 修回日期 2007-01-04

资助项目:重庆市教委科学技术研究项目(No. 040806)

作者简介:谭艳丹(1985-),女,重庆万州人,2004级本科生,研究方向为无机热分子。

2 结果与讨论

(1)式中引用的电负性是 Pauling 电负性标度值^[1],每个原子对应的电负性、共价半径见表1。知道了原子的电负性、价电子数、主量子数,就可以用(1)式计算出离子性系数,然后将氯化物的实验值、共价半径、离子性系数代入(2)式求出常数 k 值,最后求其平均值 $k_{\text{平}}$,从而得到计算键长的公式。所得 i 和 K 的数据见表2,键长计算值见表3,把计算值与实验值进行比较,结果见表4。

表1 元素的电负性和原子的共价半径

原子 A	X_A	r_A/A°	原子 A	X_A	r_A/A°
Cl	3.16	0.99	In	1.78	1.5
F	3.98	0.72	Tl	2.04	1.52
Br	2.96	1.14	Be	1.57	0.89
I	2.66	1.33	Mg	1.31	1.36
P	2.19	1.10	Ca	1.00	1.74
C	2.55	0.77	Li	0.98	1.23
Si	1.90	1.17	Na	0.93	1.57
Ge	2.01	1.22	K	0.82	2.03
Pb	2.33	1.54	Rb	0.82	2.16
B	2.04	0.80	Cs	0.79	2.35
Al	1.61	1.25	H	2.20	0.37
Ga	1.81	1.25			

表3 异核双原子氯化物分子键长的计算值 A°

化合物	本文值	Pauling-schomaker 值 ^[1]	Sanderson 值 ^[1]	文献值 ^[6]	徐宝庆值 ^[1]	实验值 ^[1]
ClF	1.66	1.64	1.65	1.61	1.61	1.63
BrCl	2.14	2.11	2.13	2.11	2.14	2.14
ICl	2.29	2.28	2.21	2.27	2.32	2.30
PCl	2.02	2.00	2.15	2.03	2.01	2.04
CCl	1.72	1.71	1.79	1.72	1.62	1.65
SiCl	2.06	2.05	2.20	2.05	2.00	2.00
GeCl	2.12	2.11	2.23	2.11	2.12	2.08
PbCl	2.46	2.41	2.54	2.38	2.43	2.46
BCl	1.70	1.70	1.84	1.70	1.71	1.72
AlCl	2.10	2.10	2.30	2.08	2.13	2.13
GaCl	2.13	2.11	—	2.10	2.21	2.20
InCl	2.37	2.36	—	2.32	2.39	2.40
TiCl	2.42	2.40	2.43	2.35	2.47	2.48
BeCl	1.75	1.74	1.95	1.73	1.74	1.75
MgCl	2.17	2.19	2.41	2.14	2.20	2.18
CaCl	2.50	2.53	2.75	2.46	2.41	2.44
LiCl	1.99	2.02	2.02	1.93	2.03	2.02
NaCl	2.31	2.36	2.37	2.24	2.35	2.36
KCl	2.73	2.80	2.67	2.65	2.66	2.67
RbCl	2.87	2.94	2.79	2.78	2.78	2.79
CsCl	3.06	3.13	2.90	2.96	2.89	2.91
HCl	1.29	1.20	1.27	1.31	1.32	1.27

表2 异核双原子氯化物分子的离子性系数与 k 值

化合物	n	p	i	k	$k_{\text{平}}$
ClF	14	5	0.098 0	0.477 3	
BrCl	14	7	0.020 2	-0.232 4	
ICl	14	8	0.047 3	0.182 4	
PCl	12	6	0.114 3	0.209 3	
CCl	11	5	0.082 3	0.759 9	
SiCl	11	6	0.155 1	0.477 6	
GeCl	11	7	0.133 1	0.448 7	
PbCl	11	8	0.088 5	0.312 7	
BCl	10	5	0.158 4	0.246 9	
AlCl	10	6	0.200 1	0.245 4	
GaCl	10	7	0.161 4	0.110 6	0.302 7
InCl	10	8	0.154 2	0.234 4	
TiCl	10	9	0.118 1	0.101 2	
BeCl	9	5	0.237 0	0.291 8	
MgCl	9	6	0.251 8	0.287 3	
LiCl	8	5	0.347 7	0.261 4	
KCl	8	7	0.312 7	0.370 6	
RbCl	8	8	0.292 5	0.390 7	
CsCl	8	9	0.279 3	0.460 9	
HCl	8	4	0.169 7	0.390 0	

表4 计算值与实验值的相对误差比较 %

化合物	本文值	Pauling-schomaker 值 ^[1]	Sanderson 值 ^[1]	文献值 ^[6]	徐宝庆值 ^[1]
ClF	1.84	0.61	1.23	1.23	1.23
BrCl	0.00	1.40	0.47	1.40	0.00
ICl	0.43	0.87	3.91	1.30	0.87
PCl	0.98	1.96	5.39	0.49	1.47
CCl	4.24	3.64	8.48	4.24	1.82
SiCl	3.00	2.50	10.00	2.50	0.00
GeCl	1.92	1.44	7.21	1.44	1.92
PbCl	0.00	2.03	3.25	3.25	1.22
BCl	1.16	1.16	6.98	1.16	0.58
AlCl	1.41	1.41	7.98	2.35	0.00
GaCl	3.18	4.09	—	4.55	0.45
InCl	1.25	1.67	—	3.33	0.42
TiCl	2.42	3.23	2.02	5.24	0.40
BeCl	0.00	0.57	11.43	1.14	0.57
MgCl	0.46	0.46	10.55	1.83	0.92
CaCl	2.50	3.69	12.70	0.82	1.23
LiCl	1.49	0.00	0.00	4.46	0.50
NaCl	2.12	0.00	0.42	5.08	0.42
KCl	2.25	4.87	0.00	0.75	0.37
RbCl	2.87	5.38	0.00	0.36	0.36
CsCl	5.15	7.56	0.34	1.72	0.69
HCl	1.57	5.15	0.00	3.15	3.94
平均相对误差	8.23	6.36	4.62	2.35	0.88

(上接61页)

由表4可知,徐宝庆法的相对误差最小,但其计算方法涉及到的数据多且复杂,其它的几种算法所得的相对误差都比本文所得的大,有的甚至不能计算出键长值。用本文方法计算键长值的平均相对误差为1.83%,结果较为理想。

$$\text{根据以上分析,运用公式 } i = \frac{|X_A - X_B|}{\sqrt{np}} r_{AB} =$$

$(r_A + r_B)(1 - 0.3027i)$, 计算异核双原子氯化物分子的键长,能获得较好结果。

参考文献:

- [1] 徐宝庆. 电负性和双原子分子的键长[J]. 杭州大学学报, 1987, 14(1): 56-58.
- [2] 杜小旺. 中性原子电负性的研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(4): 492-494.
- [3] F A 科顿, G 威尔金森. 高等无机化学(上册)[M]. 第3版. 北京: 人民教育出版社, 1980. 153.
- [4] 李凤仙. Pauling 电负性, Slater 规则与化学键极性——二元化合物离子性的近似计算[J]. 化学通报, 1988, 9: 49-52.
- [5] 韩长日, 陈介群. 极性共价键键能计算的简便公式[J]. 黄维学刊, 1990, 1(1): 31-35.
- [6] 喻典. 异核双原子卤化物分子键长的一个经验公式[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 1993, 10(1): 44-48.
- [7] 孙宗瑜, 喻典. 一个计算异核双原子卤化物分子键长的公式[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 1994, 11(1): 91-94.
- [8] 李晓梅. 双原子氯化物键长的一种经验计算[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 1995, 12(1): 88-90.

(责任编辑 欧红叶)