

电负性和双原子键能的一种简单算法

付继军, 简虹, 邱开雄, 喻芳, 黄大荣
(昆明医学院 化学教研室, 云南 昆明 650031)

摘要: 研究了电负性和双原子分子键能的一种简单算法, 并对其物理意义作初步探讨. 根据 Sonderson 提出的元素的电负性与它们的价态的关系, 按照量子化学的基本原理和提出的假设和模型, 推得电负性和双原子分子键能的简单计算公式. 电负性和双原子分子键能的计算结果与实验值基本符合. 所提出的假设和模型是合理的, 但有关的原理将进一步加以探讨.

关键词: 电负性; 键能; 双原子分子

中图分类号: O562.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2005)03 - 0096 - 04

Simple Calculation of Elements' Electronegativity and Bond Energy in Double - Atom Molecules

FU Jijun, JIAN Hong, QIU Kaixiong, YU Fang, HUANG Da-rong
(Chemistry Teaching and Research Section, Kunming Medical College, Kunming 650031, China)

Abstract: The objectives of this paper are to study a new simple calculation of elements' electronegativity and bond energy in double - atom molecules and to explore its physical significance. With the adoption of basic principles of quantum chemistry and Sonderson's theory of the relationship between elements' electronegativity and their valences, assumptions and models are made to deduce some simple calculations. The calculated values of elements' electronegativity and bond energy in double - atom molecules show no difference from the Pauling experiment ones. Therefore, the assumptions and model suggested are reasonable, only that the related principles need to be further studied.

Key words: electronegativity; bond energy; double - atom molecules

0 引言

电负性的概念自 1932 年 Pauling 提出来^[1], 已被广泛地用于解释分子的物理和化学性质, 但这一概念并不严格和准确, 且无明确的物理意义, 有必要对它进行修改和探讨. 多年来, 国内外许多学者对电负性提出过多种计算公式, 对其物理意义也有不同的解释. 本文提出电负性和双原子分子键能的一种简单算法, 并对其物理意义作初步探讨.

1 原子电负性的计算法

早在 1945 年, Sonderson 就提出, 元素的电负性与它们的价态有关^[2]. 我们假设, 原子吸引电子的能力与化合价层的负电荷重心到核的距离有关, 在周期表中, 同一周期元素的化合价由左至右从 1 增至 8 (如第二周期: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne). 若设每周期的第一个元素原子的负电荷重心距核的距离为 a_1 , 而后一元素的负电荷重心离核的距离比前一元素大 $a_1/2$, 则 a_i/a_1 之值与 Pauling 电负性标度的数值相吻合.

所以, 元素的电负性 E_i 为:

$$E_i = \frac{a_i}{a_1} \quad (1)$$

收稿日期: 2004 - 12 - 06

第一作者简介: 付继军 (1958 ~), 男, 实验师. 主要研究方向: 基础化学理论.

在原子的总自旋投影的 LS 耦合中, 最大化合价 V 可以表示为^[3]:

$$V_{\text{最大}} = |2S_z| \quad (2)$$

这里总自旋 $S_z = m_s (S_z - \text{磁量子数})$. 它的投影在同一周期中逐次增加 $S = 1/2$, 而电负性 E 又与总自旋投影有关, 并以下式表示:

$$E = |S_z| + S = |S_z| + \frac{1}{2} \quad (3)$$

这里 $|S_z| = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$, (3) 式与 (1) 式相符.

将 (2) 式代入 (3) 式中得:

$$E = \frac{(V_{\text{最大}} + 1)}{2} \quad (4)$$

对于元素的不同价态, (4) 式可以表示为一般的形式:

$$E = \frac{(V + 1)}{2} \quad (5)$$

按 (5) 式计算了一些元素在不同价态的电负性值, 并与经验值和 Pauling 值作比较 (见表 2). 由表 2 看出, 计算值与后两者基本符合, 说明电负性与原子核外电子的负电荷重心离核的距离, 电子的总自旋投影及化合价态等因素有关.

2 电负性与键能的关系

当电负性分别为 E_A 和 E_B 的 A, B 原子形成 AB 分子时, 根据电负性均衡原理 (the principle electronegativity equalization), 在分子中, 原子的电负性应相等, 故由 A, B 原子形成 AB 分子时, 电负性的变化为 E_{AB} , 这与 AB 分子的键能显然有平行关系, 若 AB 分子成键的电子对自旋反平行, A, B 原子是强成键的, 而电负性 E_A 和 E_B 的符号相反. 如果 AB 分子成键的电子对自旋平行, A, B 原子是弱成键的, 电负性 E_A 和 E_B 的符号相同. 有趣的是, 当 E_{AB} 以电子伏特为单位时, 在数值上恰等于 AB 分子的键能 Q_{AB} , 从而可以得到以下两个计算公式:

$$Q_{AB} = E_{AB} = |E_A - (-E_B)| = |E_A + E_B| \quad (6)$$

$$Q_{AB} = E_{AB} = |E_A - E_B| \quad (7)$$

应用 (6)、(7) 式, 既可由分子的已知键能计算原子电负性 E , 又可由电负性计算分子的键能. 例如, 已知氢分子的键能为 4.4 电子伏特, 按 (6)、(7) 式

$$Q_{H_2} = |E_H + E_H| = 2E_H$$

$$E_H = \frac{Q_{H_2}}{2} = 2.2$$

用以上得到的氢电负性值和表 1 的电负性值, 按 (6)、(7) 式计算得一些分子的键能, 列于表 3, 其结果与实验值基本符合. 按 (6) 式计算的分子是强成键的, 都易生成. 按 (7) 式计算的分子都是弱键, 事实上, 这些分子难以形成. 在自然界也少有发现, 说明以上计算与实际相符.

从上述的讨论可以得到电负性的物理意义, 即是双原子分子以电子伏特为单位的键能值.

但若用 (6) 计算 N_2 分子键能, 计算值 (6 eV) 与实验值 (9.8 eV) 相差较大, 这可能与形成重键有关.

表 1 a_i/a_1 值和 Pauling 值比较

Tab 1 Comparison between a_i/a_1 and Pauling values

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
a_i/a_1	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
Pauling 值	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5

表2 按(5)式计算的电负性与经验值和 Pauling值的比较

Tab 2 Comparison between electronegativity values between calculation, experiment, and Pauling

原子	化合价	$E_{\text{计}}$	$E_{\text{经}}$	E_P	原子	化合价	$E_{\text{计}}$	$E_{\text{经}}$	E_P
Li	1	1.0	1.0	1.0	Ti	4	2.5	1.6	1.5
Be	2	1.5	1.5	1.5		2	1.5	1.4	
B	3	2.0	2.0	2.0	V	2	1.5	1.5	1.6
	1	1.0			Cr	2	1.5	1.5	1.6
C	4	2.5	2.5	2.5	Mn	2	1.5	1.5	1.5
N	5	3.0	3.0	3.0	Ni	2	1.5	1.7	1.8
O	6	3.5	3.5	3.5	Fe	3	2.0	1.9	1.8
F	7	4.0	4.0	4.0		2	1.5	1.6	
	1	1.0			Cu	2	1.5	1.7	1.9
Ne	8	4.5	4.4			1	1.0		
Na	1	1.0	1.0	0.9	Zn	2	1.5	1.5	1.6
Mg	2	1.5	1.3	1.2		1	1.0		
Al	3	2.0	1.8	1.5	Ga	3	2.0	2.0	1.6
Si	2	1.5	1.7	1.8	Ge	4	2.5	2.0	1.8
P	5	3.0			As	3	2.0	2.1	2.0
	3	2.0	2.0	2.1	Se	4	2.5	2.5	2.4
S	4	2.5	2.4	2.5		2	1.5		
	2	1.5			Br	5	3.0	3.0	2.8
Cl	5	3.0	3.0	3.0		1	1.0		
	1	1.0			Rb	1	1.0	0.9	0.8
Ar	8	4.5	3.5		Sr	2	1.5	1.0	1.0
K	1	1.0	0.9	0.8	Pd	2	1.5	1.4	2.2
Ca	1	2	1.5	1.0	As	2	1.5	1.4	1.9
	1	1.0			Au	2	1.5	1.4	2.4
Cd	2	1.5	1.5	1.7		1	1.0		
In	3	2.0	1.8	1.7	Pt	2	1.5	1.4	2.2
	2	1.5	1.5		Bi	3	2.0	2.0	1.9
Sb	3	2.0	1.5	1.9		1	1.0		
Te	2	1.5	2.0	2.1	Pb	4	2.5	2.3	1.8
I	5	3.0	2.7	2.5		2	1.5	1.6	
	1	1.0				3	2.0	2.0	1.8
Cs	1	1.0	0.9	0.7	Tl				
Ba	2	1.5	1.0	0.9		1	1.0		
					Sn	4	2.5	2.0	1.8
						2	1.5		

表3 按(6)、(7)式计算的键能值与实验值(5)比较

Tab 3 Comparison between bond energy values of calculation and experiment

按(6)式计算的值			按(7)式计算的值								
分子	$Q_{\text{计EV}}$	$Q_{\text{实EV}}$	分子	$Q_{\text{计EV}}$	$Q_{\text{实EV}}$	分子	$Q_{\text{计EV}}$	$Q_{\text{实EV}}$	分子	$Q_{\text{计EV}}$	$Q_{\text{实EV}}$
AgH	3.2	2.5	ClF	2.0	2.6	NiH	3.2	3.1	TiF	5.0	4.7
AuH	3.2	3.1	CsF	5.0	5.7	P ₂	6.0	5.0	A ₂	0	0
B ₂	4.0	3.6	CuH	3.2	2.9	PO	6.5	(6.2)	C ₂ H	1.2	(1.9)
BH	3.2	<3.5	F ₂	2.0	1.6	H ₂	4.4	4.4	KH	1.2	1.8
BN	5.0	5.0	GeO	6.0	(6.9)	PbO	5.0	(4.2)	Ne ₂	0	0
BaO	5.0	4.7	HF	6.2	5.8	PbS	5.0	4.7	RbH	1.2	(1.9)
BeF	5.5	5.4	I ₂	2.0	1.5	S ₂	5.0	4.4	ZnH	1.2	0.8
BiH	3.2	(2.7)	IcI	2.0	2.2	SO	5.0	5.1			
B ₂	2.0	2.0	KF	5.0	<5.9	Se ₂	3.0	<3.5			
BrF	2.0	2.1	LH	3.2	(2.5)	SiF	5.5	(4.8)			
CSe	5.0	5.0	MgO	5.0	5.2	SnH	3.2	3.2			
BiCl	2.0	2.1	MgF	5.5	(4.2)	SnO	6.0	5.7			
CaO	5.0	5.0	NO	6.5	6.5	SnO	5.0	(4.5)			
Cl ₂	2.0	2.5	NP	6.0	6.0	Te ₂	3.0	<3.2			

3 结论

本文对电负性和双原子分子键能的计算结果与实验值基本符合, 说明所提出的假设和模型是合理的, 但有关的原理我们将进一步加以探讨.

参考文献:

- [1] 鲍林 L. 化学键的本质 [M]. 卢嘉锡, 等译. 上海: 上海科学技术出版社, 1966
 [2] Sonderson R T. Study on the relationship between elements' electronegativity and their valencies[J]. Chem Educ, 1945, (2): 31.

(上接第 92 页)

3.2 土体剪切模量对结构和土体变形的影响

在地震作用下, 土体和结构存在着复杂的相互作用, 土体力学性质的改变必然会对隧道壁的位移产生影响. 图 5 比较了土体剪切模量的大小对混凝土结构位移的影响, 随着土体剪切模量的增大, 混凝土结构的位移表现出减小的趋势, 但是 A 段和 B 段的曲线的变化趋势还是有区别. A 段土体的剪切模量在 $1.3 \times 10^7 \sim 3.5 \times 10^7$ Pa 之间, 边墙顶点的水平位移变化比较平缓, 位移在 $0.005 \sim 0.007$ m 之间; B 段的土体的剪切模量在 $0.6 \times 10^7 \sim 1.3 \times 10^7$ Pa 之间, 边墙顶点的位移变化显著, 在 $0.0487 \sim 0.0120$ m 之间. 由图中数据可知, 混凝土最大和最小位移的差别达到 12.60 倍. 可见, 土体的剪切模量的大小会直接影响着结构的位移. 文献 [3] 中也指出, 软土时混凝土边墙顶点的位移远大于中软土和硬土, 软土是中软土的 4.85 倍, 是中硬土的 19.63 倍, 这也验证了程序以及计算模型的正确性.

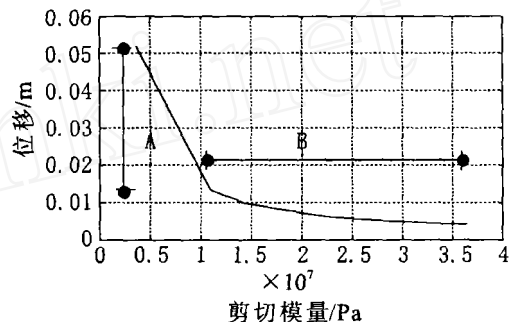


图5 混凝土边墙的顶点水平位移
 Fig.5 Horizontal displacement of side wall on concrete structure

4 结论

地下结构的抗震研究处于起步阶段, 可以借鉴的研究成果比较少, 同时, 现有的抗震分析大多采用线弹性本构关系, 所研究的对象也多为圆形截面, 这就给矩形截面隧道的抗震设计带来一定的困难. 本文的数值分析结合具体的工程问题, 比较详细地分析矩形隧道各部位的动应力的分布规律, 可作为工程设计人员的参考资料. 同时, 计算结果也证明了这种耦合模型的合理性和可行性.

参考文献:

- [1] 孙钧, 侯学渊. 地下结构 (下册) [M]. 北京: 科学出版社, 1988. 783 ~ 794
 [2] 洪代铃. 日本沉管隧道设计特点 [J]. 世界隧道, 1997, (3): 53 ~ 62
 [3] 姜忻良, 宋梅. 软土地层中地下隧道结构地震反应分析 [J]. 地震工程与工程振动, 1999, 19(1): 65 ~ 69.
 [4] 杨小礼, 李亮. 层状地基中交通隧道地震反应分析 [J]. 长沙铁道学院学报, 2000, 18(4): 15 ~ 19.
 [5] 邓芃. 在地震作用下土与浅埋隧道的动相互作用的非线性分析 [D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学图书馆, 2003. 35 ~ 42.
 [6] 吴世明. 土动力学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000. 75 ~ 106.