

# 离子型分子离子性公式的探讨

郑茂盛 罗思泽

(西北电讯工程学院)

仿照 L. Pauling 关于共价型分子离子性的定义方法, 以及根据电子波动性和原子亲合势的存在, 本文给出一个计算离子型分子离子性的经验式。

## 一、离子性的定义

L. Pauling<sup>[1]</sup> 认为, 极端的共价型分子和离子型分子之间可以通过调整分子的结构参数而发生连续过渡。对于二原子单键分子, 当这些参数取某些数值时, 可以得到极端的共价型分子  $\psi_{A:B}$  和极端的离子型分子  $\psi_{A^+B^-}$ ; 取中间数值时, 可以得到处于中间状态的过渡性分子, 其分子结构用  $a\psi_{A:B} + b\psi_{A^+B^-}$  表示, 其中 A, B 为成键的两种元素的原子。对于每一组结构参数, 组合系数  $a, b$  的比值  $b/a$  应使键能最大。随着比值  $b/a$  由零到无限大的变化, 键型就随之发生无间断的变化。

实际上, 由于各种元素间固有的电负性和电子的波动性, 就使得两种极端的键型不能存

在, 而客观上存在的只能是 L. Pauling 意义下的中间状态。为了描述这些处于中间状态的分子的特性和差别, L. Pauling 把共价分子的离子性定义为该分子实际电偶极矩  $\mu$  与  $\mu_0$  之比, 这里  $\mu_0$  是假定该分子为极端离子型分子时的分子偶极矩,  $\mu_0 = e \cdot R_0$ , 其中  $R_0$  为平衡时两核间的距离。

L. Pauling 还指出可以用下式来计算 A-B 键的离子性:

$$f = \frac{\mu}{\mu_0} \approx 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2} \quad (1)$$

其中  $x_A, x_B$  是元素 A, B 的电负性, 其理论计算与实验观测值间关系如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 通常所称的共价型分子 IBr, HI, HCl, HBr 等的离子性实验值和 L. Pauling 所给出的理论曲线符合较好, 而对离子型分子, 则相差较大。也就是说 L. Pauling 的近似式只适用于共价成分较大的分子, 而对离子成分较大的分子需另作考虑。

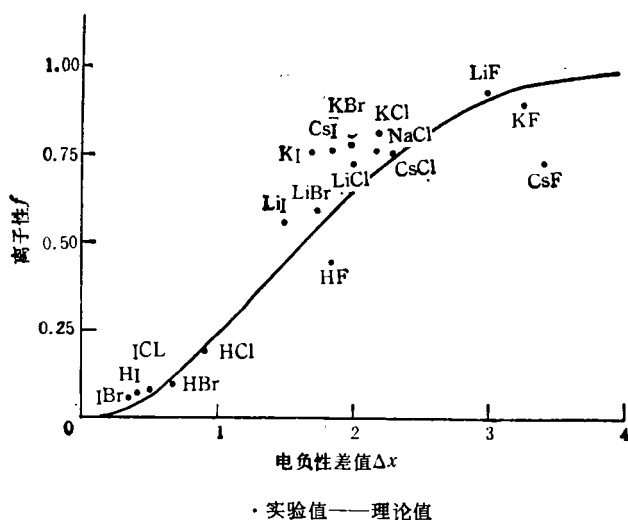


图 1 分子离子性与电负性间关系

## 二、离子型分子的离子性

文献[2]指出, 电荷转移络合物的结合能以及使该络合物跃迁到电子激发态所需的能量, 都是以  $(I_P - A_E - \Delta)$  这个量来表示的, 其中  $I_P$  为给电子体的电离势,  $A_E$  为受电子体的电子亲和能,  $\Delta$  是络合物离子对的稳定能, 当给电子体或受电子体固定不变时,  $\Delta$  项可以忽略不计。这样我们可以看到, 在电荷转移的过程中授受电子的原子的电离势和亲合能起着重要的作用。

文献[3]指出, 对于二原子分子可以用授受电子的原子的电离势、亲合能间

的关系和分子有效长度来判定分子类型。定义

$$R_c = \frac{14.4}{I_p - A_E} (\text{\AA}),$$

其中  $I_p, A_E$  的单位为 eV. 如果分子有效长度为  $R_0 = r_A + r_B$ , 其中  $r_A, r_B$  为两原子的半径, 则当  $R_c > 2R_0$  时, 该分子就是通常所谓的离子型分子. 于是, 我们又一次看到在电荷转

移过程中电离势和亲合能所处的地位.

分析表明, 离子型分子的离子性可以用如下公式来近似描述:

$$f \approx 1 - \frac{R_0}{R_c} \quad (2)$$

其计算值及实验值与(1)式计算结果比较见表 1. 从表 1 可以看出, 这个近似表示是合理的.

表 1

方法 \ 分子类	KCl	KBr	KI	CsCl	CsI	NaCl	HF	HCl	HBr
用(1)式计算	0.71	0.62	0.51	0.74	0.55	0.66	0.58	0.19	0.10
实验 <sup>[1,3]</sup>	0.81	0.76	0.75	0.75	0.76	0.75	0.42	0.20	0.10
用(2)式计算	0.88	0.79	0.77	0.77	0.89	0.75	0.40	0.13	0.02

### 三、讨 论

从以上分析可以看出, 共价型和离子型分子的离子性可分别用(1)式和(2)式表示. 在离子型分子中, 虽然电荷不能完全地从一个原子转移到另一原子, 但转移的成分是相当大的, 因而分子中原子的电离势和亲合能将对这一过程起主要作用, 其离子性也当然要通过电离势和亲合能表现出来. 有了(2)式后, 就可以使许多问题的处理大为简化, 我们用这一公式处理过渡金属上吸附碱金属和碱土金属的问题, 取得了一些较好的结果<sup>[4]</sup>. 预计用它处理有关化学吸附、催化等问题也将是方便的.

对于共价型分子, 电荷主要是发生了一定程度的偏移, 电负性正好是描述这一现象的物理量, 所以它当然要在共价分子离子性表示式中反映出来.

考虑到共价型和离子型分子中电荷偏移和转移程度的不同以及各自的特点, 我们给出了一个离子型分子离子性的经验公式, 其正确性已得到一定事实的支持.

- [1] L. Pauling 著, 卢嘉锡译, 化学键的本质, 上海科学技术出版社, (1984), 3, 58, 384.  
 [2] 蒋明谦, 中国科学, No. 6(1977), 547.  
 [3] 徐光宪, 物质结构(上册), 人民教育出版社, (1961), 148, 200.  
 [4] 郑茂盛, 潜科学杂志, 7-1(1986), 19.

## 纪念牛顿的《自然哲学和宇宙体系的数学原理》一书出版

### 300 周年大会在北京举行

由中国科学技术史学会、中国物理学会等九个学术团体联合召开的纪念牛顿的《自然哲学和宇宙体系的数学原理》(简称《原理》)一书出版 300 周年大会, 于 1987 年 9 月 1 日在北京科学会堂隆重举行. 来自全国各地 400 余名科技工作者参加了大会. 会议由中国物理学会理事长黄昆教授主持. 著名物理学家周培源、严济慈和中国科协主席钱学森在会上发表了讲话. 中国科学技术大学教授钱临照作了题为“牛顿及其《原理》”的报告. 他们在讲话中阐述了《原理》一书在科技史和思想史上的重要地位, 勉励我国科技工作者奋发努力, 为改变我国贫穷落后的面貌, 为振兴科技事业, 为社会主义四化建设作出新贡献. 英国驻华使馆文化

参赞马大伟也讲了话.

会议还举行了两天的学术讨论会, 收到论文 60 余篇. 与会者一致认为牛顿的巨著《自然哲学和宇宙体系的数学原理》一书, 提出了力学三定律和万有引力定律, 对宏观物体的运动给出了定量的和精确的描述, 建立了经典力学体系, 奠定了近代科学的基础. 《原理》一书不仅对当时的学术界和思想界起了重大的作用, 而且还影响后来的一些社会变化. 它是人类文明进步的划时代的里程碑, 对自然科学和自然哲学产生了极其深远的影响. 会议自始至终充满民主热烈的讨论气氛.

(物 会)