



碱软硬度算式的简化计算

SIMPLIFIED EQUATION FOR CALCULATIONS OF SOFTNESS
CHARACTERS OF BASES

王远亮

Wang Yuanliang

(应用化学系)

自从 Pearson^[1] 于1963年提出酸碱软硬度的概念以来, 软硬酸碱原理在化学现象中的定性解释因极为简便而得到广泛运用, 涉及到与化学相关的所有领域。然而, 软硬酸碱的概念仅建立在实验数据的归纳总结的基础之上, 未上升到理论高度。即便国内外均做了不少工作, 但在酸碱软硬度这个键参数的定量方面仍未统一。

Klopman^[2] 在研究溶液中的化学反应时, 从量子化学前沿分子轨道微扰能的计算, 由此出理论发曾定义并计算了有限的酸碱软硬度, 其定义如下:

$$E_n^{\ddagger} = IP_n - b^2(IP_n - EA_n) - \frac{x_n(C_n^{\ddagger})^2}{R_n} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

[q_n - 2b^2x_n(C_n^{\ddagger})^2] (1)

和

$$E_m^{\ddagger} = IP_m - a^2(IP_m - EA_m) - \frac{x_r(C_r^{\ddagger})^2}{R_r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

[q_r + 2a^2x_r(C_r^{\ddagger})^2] (2)

式中 E_n^{\ddagger} (E_m^{\ddagger}) 定义为酸 (碱) 的软硬度; IP 为电离能; EA 为电子亲和能; C_n^{\ddagger}

(C_r^{\ddagger}) 为酸 (碱) 原子的前沿轨道系数; R_n (R_r) 定义为酸 (碱) 系统的离子半径;

x_n (x_r) 为酸 (碱) 原子总电荷数的函数, 等于 $q - (q-1)\sqrt{0.75}$; q_n (q_r) 为酸碱原子的总电荷; a 和 b 为变分参数, $a^2 + b^2 = 1$

收文日期 1989年1月6日

这就首次为软硬酸碱原理奠定了理论基础。但是，K氏的 E_m^{\ddagger} 和 E_m^{\ddagger} 的计算由上两式可见，许多参数难以获得，因而简化K氏关于 E_m^{\ddagger} 和 E_m^{\ddagger} 算式就具有理论意义和实践意义。作者^[3]曾简化了式(1)，大大地扩充了 E_m^{\ddagger} 键参数标度值的范围，并提出了硬软酸的分类标准。本文试图简化式(2)。

按照式(2)，Klopman 计算了 9 种碱的 E_m^{\ddagger} 值，列于表 1 第 7 列，从式(2)分析，可以假定最后一项(去溶剂化能)为 C/r_{ion} (C 为带有量纲的常数， r_{ion} 为碱离子的离子半径)，如果取 $a^2=3/4$ (因为 $a^2+b^2=1$ ， $a^2=1-b^2$ ，当 $b^2=1/4$ ^[3]时， $a^2=3/4$)，则式(2)可简化为：

表 1 碱的软硬度参数

授体	IP (eV)	EA (eV)	轨道能 (eV)	r_{ion} (Å)	去溶剂化 能(eV)	E_m^{\ddagger} (eV)	
						原文	本次
F^-	17.42	3.48	6.96	1.36	5.22	-12.18	-12.18
H_2O	25.4	12.6	15.8	(1.40)	(-5.07)	-(10.73)	-10.73
OH^-	13.10	2.8	5.38	1.40	5.07	-10.45	-10.45
Cl^-	13.01	3.69	6.02	1.81	3.92	-9.94	-9.94
Br^-	11.84	3.49	5.58	1.95	3.64	-9.22	-9.22
CN^-	14.6	3.2	6.05	2.60	2.73	-8.78	-8.78
SH^-	11.1	2.6	4.73	1.84	3.86*	-8.59	-8.59
I^-	10.45	3.21	5.02	2.16	3.29	-8.31	-8.31
H^-	13.6	0.75	3.96	2.08	3.41	-7.37	-7.37

* 原表为 9.86，应为 3.86

$$E_m^{\ddagger} = \frac{1}{4}(IP_m + 3EA_m) - C/r_{ion}$$

又令 $C=7.098(\text{eV}\cdot\text{Å})$

$$E_m^{\ddagger} = \frac{1}{4}(IP_m + 3EA_m) - 7.098/r_{ion} \quad (3)$$

根据式(3)取表 1 中的数据以 OH^- 为例计算如下：

$$\frac{1}{4}(IP_m + 3EA_m) = \frac{1}{4}(13.10 + 3 \times 2.8) = 5.38(\text{eV})$$

$$7.098/r_{ion} = 7.098/1.40 = 5.07(\text{eV})$$

故考虑到碱为授体，以“-”号表示之，即

$$E_m^{\ddagger} = -(5.38 + 5.07) = -10.45 \quad (\text{eV})$$

依式(3)的计算值列于表 1 第 8 列。

从表 1 第 7 列和第 8 列的数值比较可以看出，两值完全吻合，这表明简化式(3)用于

碱的硬软度的计算是合适的。

从《元素性质数据手册》(李振寰编)中取得 IP_m 和 r_m 值,从《SI化学数据》(周怀宁译)和《高等无机化学》(北京师范大学等译)查及 $E A_m$ 值,按照式(3)计算的 E_m^* 值列于表2。为求数据来源的统一,表1中计算过的9种离子同时列入表2。

表2 若干碱的软硬度*

碱	IP_m (eV)	$E A_m$ (eV)	$1/4(IP_m+3EA_m)$ (eV)	r_{ion} (Å)	$7.98/r_{ion}$ (eV)	E_m^* (eV)
F^-	17.42	3.45	6.94	1.36	5.22	-12.16
H_2O	(25.4)	(12.6)	(15.8)	(1.40)	(-5.07)	-10.73
OH^-	(13.10)	(2.8)	5.38	1.40	5.07	-10.45
Cl^-	12.97	3.61	5.95	1.81	3.92	-9.87
Br^-	11.84	3.36	5.67	1.95	3.64	-9.31
O^{2-}	11.62	1.47	4.01	1.40	5.07	-9.08
CN^-	(14.6)	(3.2)	6.05	(2.60)	2.73	-8.78
S^{2-}	10.36	3.07	4.89	1.84	3.86	-8.75
SH^-	(11.1)	(2.6)	4.73	1.84	3.86	-8.59
I^-	10.45	3.06	4.91	2.16	3.29	-8.50
S^-	10.36	3.07	4.89	2.19	3.24	-8.13
O^-	11.62	1.47	4.01	1.76	4.03	-8.04
Se^{2-}	9.75	2.17	4.07	1.98	3.58	-7.64
N^{3-}	14.53	-0.32	3.39	1.71	4.16	-7.54
H^-	13.60	0.81	4.00	2.08	3.41	-7.41
T^{e2-}	9.01	2.28	3.96	2.21	3.21	-7.17
Se^-	9.75	2.17	4.07	2.32	3.06	-7.13
Te^-	9.01	2.28	3.96	2.50	2.84	-6.80
Po^{2-}	8.42	2.03	3.63	2.30	3.09	-6.72
Pb^{4-}	7.42	1.86	3.25	2.15	3.30	-6.55
C^{4-}	11.26	1.25	3.75	2.60	2.73	-6.48
P^{3-}	10.49	0.62	3.09	2.12	3.35	-6.44
As^{3-}	9.81	0.81	3.06	2.22	3.20	-6.26
Si^{4-}	8.15	1.40	3.09	2.71	2.62	-5.71
Si^-	8.15	1.40	3.09	3.84	2.59	-5.68
Ge^{4-}	7.90	1.43	3.05	2.72	2.61	-5.66
Sb^{3-}	8.64	0.67	2.66	2.45	2.90	-5.56
Be^-	9.32	-0.68	1.82	1.95	3.64	-5.46
S_n^{4-}	7.34	1.53	2.98	2.94	2.41	-5.39
B_n^{3-}	7.29	-0.28	1.61	2.13	3.33	-4.94
S_n^-	7.34	1.53	2.98	3.70	1.92	-4.90

* 括号摘自表1, 中的数

参 考 文 献

- [1] Pearson, R.G., J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533—9
[2] Klopman, G., J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 223—34
[3] 王远亮, (酸的硬度与羟配络合物一级稳定常数的关系), 成都科技大学学报, 1988, (4): 65—74

· 简 讯 ·

四川省高等学校学报研究会成立

经省教委批准,在合并现有文科学报和自然科学学报两个研究会的基础上,于1989年12月6~8日在成都电子科技大学召开了四川省高校学报研究会成立大会。有70多家学报或高校学术期刊的80多位代表出席了会议。副省长韩邦彦、省教委主任卢铁城、省新闻出版局局长单基夫,全国知名学者刘盛纲、刘诗白教授和四川大学、电子科技大学、四川师范大学等校领导同志到会祝贺并作了重要讲话。我校副校长、百南高校学报研究会理事长雷闻教授向大会发了祝贺信。

韩副省长在讲话中要求学报在办好高校的过程中发挥更多的作用。他说,高等学校不仅要出人才出成果,而且要出谋略出思路;不仅要搞好教学、科研,而且要搞好思想教育和管理工作。学报是重要的学术思想阵地,要影响和推动学校的各项工作。单基夫局长说:高校学报的特点是:发展快、路子正、成绩大。他表示省新闻出版局要尽可能创造条件,帮助高校进一步办好学报、期刊,不断提高编辑水平和刊物质量。卢铁城主任阐述了学报研究会成立的意义,全面评价了学报、期刊已经发挥的作用。他殷切期望到会同志要认真学习党的十三届四中、五中全会的精神,振奋精神、增强信心,总结经验,全面提高刊物质量,为发展科学技术文化,培养高级专门人才,促进学术交流,为两个文明建设发挥更重要的作用。他希望要努力把研究会办成“编辑之家”。

大会选举产生了第一届理事会,讨论并通过了研究会章程。推举省教委副主任符宗胤副教授、西南财大校长刘诗白教授、重庆大学副校长雷闻宇教授、四川大学副校长刘应明教授为名誉会长,推选田祖武为理事长,林永明、钟学恒、季平、苟宗泽、朱文显为副理事长,徐安玉为秘书长,在第一届理事会上对1990年研究会的活动,作了统一安排。

(一兵)