

碱金属碱土金属化合物标准熵的拓扑研究*

沐来龙**，冯长君

(徐州师范大学化学系, 徐州 221009)

摘要: 定义离子极化力参数 g_i 。在分子拓扑图的邻接矩阵基础上, 由 g_i 建构极化力连接性指数 mG , 其中 0G 、 1G 对无机分子有良好的结构选择性。计算了 64 种碱金属、碱土金属的氧化物、卤化物、硫化物、硒化物等的 0G 、 1G 。发现它们的标准熵与分子的大小及分子中的原子数正相关, 而与分子中离子的极化力负相关。这与其标准熵的递变规律相一致。所以, 化合物的 0G 、 1G 必然与其标准熵表现出良好的相关性。研究结果表明, 其预测值和实验值基本吻合, 优于 Latimer 法以及 Randic-Kier 连接性指数。

关键词: 极化力参数; 连接性指数; 碱金属; 碱土金属; 标准熵

中图分类号: O642.11 文献标识码: A

Topological Research on Standard Entropies of Alkali and Alkaline Earth Metal Compounds*

Mu Lailong**, Feng Changjun

(Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221009)

Abstract The ionic polarizable ability parameter is defined as g_i . The connectivity index of the polarizable ability mG is introduced from g_i and based on the adjacency matrix of molecular topological graph. Because different ions should not have the same oxidation number or the same main quantum numbers, 0G 、 1G among mG have a good structural selection for inorganic molecules. The 0G and 1G of 64 alkali and alkaline-earth metal oxide, halide, sulfide, selenide and telluride are calculated. The result shows: the 0G and 1G all have a positive correlation with the atomic number and size of molecules, but have a negative correlation with the atomic polarizable ability in molecules. Since the standard entropy of compound increases with the atomic number of compounds and decreases with the atomic polarizable ability, the standard entropies of compounds have a positive correlation with the 0G and 1G of compounds. The standard entropies of 64 alkali and alkaline-earth metal oxide, halide, sulfide and selenide are correlated with the 0G and 1G of these compounds.

Key words Polarizable ability parameter, Connectivity index, Alkali metal, Alkaline-earth metal, Standard entropy

1 引言

熵是物质的重要热力学参数。对固体化合物熵值的研究, 以 Latimer 法^[1]最著名, 后来不少学者对该方法进行了改进和推广^[2,3], 但都未摆脱加和法

的局限性。物质的结构决定物质的性质, 这是化学中一条基本规律, 如何找出结构与性质之间的关系并从理论上预测化合物的性质, 是一项十分有意义的工作。近年来拓扑学的发展及其向化学领域的渗透, 为结构与性能关系的深入研究提供了一种有效的工

* 徐州师范大学科研基金资助项目(02BXL007)。** 通讯联系人, E-mail: hhy@xznu.edu.cn

收稿日期: 2002-02-04; 修回日期: 2002-05-13.

具,引起了广泛关注^[4-11].我们曾用改进的连接性指数与烷烃标准熵(S_m^\ominus)^[4]、用分子树拓扑指数与卤代烷标准熵^[5]关联,均获得有意义的研究结果.余训民等用拓扑指数 Y_M 与固体氧化物 $MO_{m/2}$ 标准熵的实验值 S_m^\ominus 相关联^[6],相关系数良好,能较好的预测固体氧化物 $MO_{m/2}$ 标准熵.本工作对 Kier 指数的核心概念—原子点价(δ_i^V)^[7]予以修正,提出离子的极化力参数(g_i),在分子拓扑图的邻接矩阵基础上,建构新的连接性指数—极化力连接性指数(mG).用其中的 0G 、 1G 与碱金属、碱土金属化合物标准熵关联,拟合结果优于文献方法,为估算与预测 S 区化合物标准熵提供一种简便有效的方法.

2 mG 的建立

在考察碱金属、碱土金属各类化合物的标准熵 S_m^\ominus 与其结构之间的变化规律时发现, S_m^\ominus 的大小与组成离子的电荷数的绝对值 Z_i 负相关,与相应基态原子的主量子数 n_i 正相关.通过计算机优化发现,当取 $Z_i^{0.8}$ 和 $n_i^{-2.3}$ 时,所构建拓扑指数与 S_m^\ominus 的相关性较高.据此,我们定义原子结构参数 g_i :

$$g_i = Z_i^{0.8} n_i^{-2.3} \quad (1)$$

Z_i 为离子 i 氧化数的绝对值; n_i 为离子 i 的基态原子的主量子数,如 $MgCl_2$ 中:

$$g_{Mg^{2+}} = 2^{0.8} \times 3^{-2.3} = 0.1391$$

$$g_{Br^-} = 1^{0.8} \times 4^{2.3} = 0.0412$$

衡量离子极化能力强弱的离子势(ϕ_i)定义为:

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r_i} \quad (2)$$

显然, r_i 与其原子的 n_i 正相关,因此,本研究的 g_i

与 ϕ_i 同向变化,亦能权衡离子的极化力,故将 g_i 称为离子 i 的极化力参数.表1列出了部分离子的极化力参数 g_i .

以分子图的邻接矩阵为基础,由 g_i 建构极化力连接性指数 mG 定义为:分子中若干个相邻原子的乘积的 g_i 平方根倒数之和的平方根.

$${}^mG = \sqrt{\sum (g_i g_j g_k \dots)^{-0.5}} \quad (3)$$

它由 $m+1$ 阶拓扑指数组成,其中0和1阶指数为:

$${}^0G = \sqrt{\sum (g_i)^{-0.5}} \quad (4)$$

$${}^1G = \sqrt{\sum (g_i g_j)^{-0.5}} \quad (5)$$

式(4)中 \sum 是对分子图所有的点(原子)求和;式(5)中 \sum 是对分子图中全部的边(化学键)求和,如 $MgBr_2$ 的 0G 、 1G 为:

$${}^0G = \sqrt{0.1391^{-0.5} + 2 \times 0.0412^{-0.5}} = 3.540$$

$${}^1G = \sqrt{2 \times (0.1391 \times 0.0412)^{-0.5}} = 5.139$$

部分碱金属和碱土金属化合物的 0G 、 1G 值见表2.

3 0G 、 1G 与 S 区化合物 S_m^\ominus 的相关性

将文献[2]中的64种碱金属和碱土金属化合物的标准熵 S_m^\ominus 的实验值列于表2.以 S_m^\ominus 为纵坐标,分别以相应的 0G 或 1G 为横坐标作图,它们的散点图均近似为一条直线,拟合其线性回归方程为:

$$S_m^\ominus = -85.868 + 56.502 {}^0G \quad (6)$$

$$R = 0.978, R^2 = 0.957,$$

$$S = 6.95, n' = 64, F = 1389$$

$$S_m^\ominus = -4.111 + 20.947 {}^1G \quad (7)$$

表 1 离子的极化力参数

Table 1 Ionic polarizable ability parameters

Ions	Z_i	n_i	g_i	Ions	Z_i	n_i	g_i
F ⁻	1	2	0.2031	Na ⁺	1	3	0.0799
Cl ⁻	1	3	0.0799	K ⁺	1	4	0.0412
Br ⁻	1	4	0.0412	Rb ⁺	1	5	0.0247
I ⁻	1	5	0.0247	Cs ⁺	1	6	0.0162
O ²⁻	2	2	0.3536	Be ²⁺	2	2	0.3536
S ²⁻	2	3	0.1391	Mg ²⁺	2	3	0.1391
Se ²⁻	2	4	0.0718	Ca ²⁺	2	4	0.0718
Te ²⁻	2	5	0.0430	Sr ²⁺	2	5	0.0430
Li ⁺	1	2	0.2031	Ba ²⁺	2	6	0.0283

表 2 碱金属和碱土金属化合物标准熵的实验值、拟合值及结果比较

Table 2 Comparison of observed and calculated standard entropies for some alkali and alkaline – earth metal compounds

Compound	0G	1G	$S_m^\ominus / (\text{J/molK})$				Deviation		
			Observed	This work	Latimer	Kier – hall	This work	Latimer	Kier – hall
BeO	1.834	1.682	14.1	19.9	20.1	45.3	5.7	5.9	31.1
MgO	2.089	2.123	26.9	33.0	33.9	54.0	6.0	6.9	27.0
BeS	2.089	2.123	35.1	33.0	38.9	51.1	-2.2	3.8	15.9
LiF	2.107	2.219	35.6	34.4	37.7	46.8	-1.3	2.0	11.2
Li ₂ O	2.474	2.732	37.9	52.3	39.3	53.2	14.4	1.4	15.3
CaO	2.327	2.505	39.7	45.0	41.0	58.9	5.2	1.3	19.1
MgS	2.316	2.681	50.3	45.9	52.7	63.5	-4.5	2.4	13.1
NaF	2.399	2.802	51.2	50.0	54.4	58.9	-1.2	3.2	7.7
BeF ₂	2.474	2.732	53.3	52.3	57.3	47.7	-1.0	4.0	-5.6
SrO	2.551	2.848	55.5	56.2	52.3	66.7	0.7	-3.2	11.2
CaS	2.532	3.163	56.5	57.8	59.8	70.4	1.3	3.3	13.9
MgF ₂	2.668	3.449	57.2	65.1	71.1	58.0	7.9	13.9	0.8
LiCl	2.399	2.802	59.3	50.0	55.2	52.9	-9.3	-4.1	-6.4
Li ₂ S	2.668	3.449	60.7	65.1	63.6	62.4	4.5	2.9	1.7
MgSe	2.532	3.163	62.8	57.8	79.5	73.9	-5.0	16.7	11.1
KF	2.673	3.306	66.6	64.3	61.5	65.8	-2.3	-5.1	-0.9
CaF ₂	2.858	4.070	68.8	77.1	78.2	63.8	8.2	9.4	-5.0
SrS	2.739	3.596	69.0	69.0	71.1	81.5	-0.1	2.1	12.5
BaO	2.762	3.163	70.4	66.7	59.4	72.6	-3.8	-11.0	2.2
NaCl	2.660	3.537	72.1	65.5	72.0	69.9	-6.7	-0.2	-2.3
RbF	2.930	3.758	73.6	77.5	72.8	76.6	3.9	-0.8	3.0
LiBr	2.673	3.306	74.1	64.3	69.0	59.6	-9.8	-5.0	-14.5
Na ₂ O	2.959	3.449	75.1	76.4	72.8	77.9	1.3	-2.3	2.8
BeCl ₂	2.959	3.449	75.8	76.4	85.8	58.5	0.6	10.0	-17.3
BaS	2.938	3.994	78.2	79.6	78.2	90.0	1.4	0.0	11.8
CaTe	3.123	4.355	79.5	80.9	89.5	97.5	1.4	10.0	18.0
Na ₂ S	2.732	3.732	79.5	89.4	97.1	83.1	9.9	17.6	2.4
CaSe	2.925	4.243	80.8	69.7	86.6	91.9	-11.0	5.9	11.1
SrF ₂	3.043	4.627	82.1	88.3	89.5	73.0	6.2	7.4	-9.1
KCl	2.909	4.174	82.6	79.8	79.1	79.4	-2.7	-3.5	-3.2
LiI	2.930	3.758	86.0	77.5	75.7	64.2	-8.4	-10.3	-21.8
NaBr	2.909	4.174	86.8	79.8	85.8	81.8	-7.0	-1.0	-5.0
CsF	3.173	4.174	88.3	90.0	79.9	84.9	1.7	-8.4	-3.4
MgCl ₂	3.123	4.355	89.6	89.4	99.6	75.6	-0.2	10.0	-14.0
BaSe	3.111	4.712	90.8	91.6	105.0	109.1	0.8	14.2	18.3
RbCl	3.147	4.745	91.6	93.2	90.4	94.6	1.6	-1.3	3.0
K ₂ O	3.396	4.070	94.1	97.8	87.0	91.7	3.7	-7.1	-2.4

续表 2.

Compound	0G	1G	$S_m^\ominus / (\text{J/molK})$				Deviation		
			Observed	This work	Latimer	Kier - hall	This work	Latimer	Kier - hall
KBr	3.138	4.925	95.9	94.2	92.9	94.3	-1.7	-3.1	-1.6
BaF ₂	3.223	5.139	96.4	99.1	96.7	80.0	2.7	0.3	-16.3
NaI	3.147	4.745	98.3	93.2	92.5	90.1	-5.1	-5.9	-8.2
BaTe	3.282	5.357	99.6	103.0	107.9	122.2	3.4	8.4	22.7
CsCl	3.375	5.270	101.2	105.9	97.5	106.2	4.7	-3.7	5.0
CaCl ₂	3.287	5.139	104.6	101.5	106.7	85.2	-3.1	2.1	-19.4
BeBr ₂	3.396	4.070	106.3	97.8	109.2	70.3	-8.4	2.9	-36.0
KI	3.360	5.599	106.5	107.8	99.6	104.6	1.3	-6.9	-1.8
RbBr	3.360	5.599	108.8	107.8	104.2	114.3	-1.0	-4.6	5.5
K ₂ S	3.540	5.139	113.0	111.3	111.3	117.2	-1.7	-1.7	4.2
CsBr	3.574	6.218	113.4	120.6	111.3	129.5	7.2	-2.1	16.1
Rb ₂ O	3.796	4.627	114.6	117.4	109.6	113.8	2.8	-5.0	-0.8
SrCl ₂	3.449	5.842	114.9	113.0	118.0	100.5	-1.9	3.1	-14.3
MgBr ₂	3.540	5.139	117.2	111.3	123.0	94.9	-5.8	5.9	-22.2
RbI	3.568	6.365	118.0	121.5	110.9	127.9	3.5	-7.1	9.9
BeI ₂	3.796	4.627	120.5	117.4	131.8	78.4	-3.1	11.3	-42.1
BaCl ₂	3.609	6.488	123.6	123.9	125.1	112.2	0.3	1.5	-11.4
CsI	3.770	7.069	125.5	134.5	118.0	145.5	8.9	-7.5	20.0
Cs ₂ O	4.169	5.139	127.6	135.6	123.8	130.6	8.0	-3.8	3.0
MgI ₂	3.926	5.842	129.7	131.4	145.6	108.2	1.7	15.9	-21.5
Rb ₂ S	3.926	5.842	133.1	131.4	133.9	148.6	-1.6	0.8	15.6
CaBr ₂	3.685	6.063	133.9	123.7	130.1	108.7	-10.2	-3.8	-25.2
SrBr ₂	3.831	6.893	143.5	135.5	141.4	130.8	-8.0	-2.1	-12.7
CaI ₂	4.057	6.893	145.3	144.2	152.7	124.9	-1.0	7.4	-20.3
BaBr ₂	3.975	7.655	148.5	146.7	148.5	147.6	-1.8	0.0	-1.0
SrI ₂	4.190	7.837	159.1	156.4	164.0	151.6	-2.8	4.9	-7.5
BaI ₂	4.322	8.703	165.1	167.9	171.1	171.9	2.7	6.0	6.8
$\Delta_{sum} = \sum \Delta_i $							261.7	345.1	746.2
$\Delta_{aver} = \sum \Delta_i / n_{sum}$							4.2	5.4	11.7
Maximum deviation							14.4	17.6	42.1

$$R = 0.952, R^2 = 0.907,$$

$$S = 10.26, n' = 64, F = 603$$

$$S_m^\ominus = -63.392 + 38.616 {}^0G + 7.394 {}^1G \quad (8)$$

$$R = 0.987, R^2 = 0.974,$$

$$S = 5.43, n' = 64, F = 1159$$

式中, R 为相关系数; n' 为回归分子数; S 为回归方程的标准偏差, F 为 Fischer 检验值. 可见 S_m^\ominus 与 0G 或 1G 都有明显的相关性, 其中方程(8)的相关性较

佳. 按通常评价直线关联程度的标准^[12], 均属良级以上相关. 我们利用(8)式计算了 64 个碱金属和碱土金属化合物的标准熵列于表 2, 为了便于比较, 表 2 中还列入了 Latimer 法的计算值和实验值. 尽管黄国生等人对 Latimer 的计算方法进行了改进^[2,3]: 提出化合物的标准熵

$$S_m^\ominus = \sum S_i + S_r$$

式中, S_i 为化合物中离子的熵; S_r 为重组熵. 定义

CsF 的 S_f 为零,其标准熵仅由离子熵所贡献,这样各离子的熵值便可由一些“标准”二元化合物的实验熵导出.这里的标准化合物实际上是不存在的,并且,为了使回归偏差减小,对一些离子熵进行了一定调整,但未给出调整规则,人为性很大.再者,他们给出的离子熵也相差很大,如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 的熵值文献 [2] 中为 8.58、28.91、41.42、52.17,而在文献 [3] 中则变为 16.40、35.40、46.8、59.68.因此,笔者对这些改进的计算方法的实用性表示怀疑,但仍然选用 Latimer 法进行比较.

4 结果讨论

4.1 0G 、 1G 蕴涵较为丰富的分子结构信息

根据式(1)与式(4)、式(5),对于含有相同原子数的分子,成键原子的 n_i 越大,它的极化力越小,而其分子体积越大,相应的 0G 、 1G 越大.即 0G 、 1G 与分子尺寸大小正相关,而与成键原子氧化数(电荷数)的绝对值负相关.对于所含原子数不同的分子, 0G 、 1G 一般随原子数增大而递增.由于每种离子的氧化数及电子层数不完全相同,并且每种无机物分子中所含离子的种类及数目也不完全相同,由 g_i 构建的 0G 、 1G 对无机物分子呈现良好的结构选择性.

4.2 0G 、 1G 揭示了影响 S 区化合物标准熵的本质因素

在同温同压下,S 区化合物的标准熵主要由其分子本身的结构特征决定.从理论上讲,熵值的大小既与物质的混乱度有关,也与成键原子之间作用力有关.分子中所含原子数越多,其混乱程度越大,相应的 S_m^\ominus 越大.前已述及, 0G 、 1G 与分子中原子数正相关,因此, 0G 、 1G 与 S_m^\ominus 同向变化.成键原子的极化力越强,原子间结合力越大,使原子的自由度降低、混乱度下降,熵值减小.即 S_m^\ominus 与组成原子的极化力参数负相关;结合式(4)、(5)可知, S_m^\ominus 与 0G 、 1G 正相关.这与式(6)~(8)中 0G 、 1G 前的系数大于零是一致的.式(8)的判定系数为 97.4%,说明所建的回归方程,能够解释 97.4% 的回归误差,仅有 2.6% 的随机误差未被揭示.因此,可以认为 0G 、 1G 较好地反映了 S 区化合物标准熵的递变规律.为了验证式(8)的准确程度,笔者按 Latimer 的加和法计算了这 64 个化合物的 S_m^\ominus (见表 2),其平均绝对偏

差为 5.4 J/molK,比式(8)的 4.2 J/molK 要大.结果表明,本工作所建模型式(8)具有相关性好、估算准确等优点.

4.3 0G 、 1G 与 Kier 指数(${}^0\chi^V$ 、 ${}^1\chi^V$)的比较

Kier-Hall 连接性指数是在 Randic 的支化度指数^[13]基础上发展起来的.它的原子点价 δ_i^V 定义为:

$$\delta_i^V = \frac{Z_i^V - h_i}{Z_i - Z_i^V - 1} \quad (9)$$

式中, Z_i 、 Z_i^V 为原子 i 的电子总数、价电子数; h_i 为与原子 i 直接键合的氢原子数.如 Be、F 原子的 δ_i^V 为 2、7.其 0 阶、1 阶连接性指数的计算式为:

$${}^0\chi^V = \sum (\delta_i^V)^{-0.5} \quad (10)$$

$${}^1\chi^V = \sum (\delta_i^V \delta_j^V)^{-0.5} \quad (11)$$

例如, BeF_2 的 ${}^0\chi^V$ 、 ${}^1\chi^V$ 为:

$${}^0\chi^V = (2^{-0.5} + 2 \times 7^{-0.5}) = 1.46$$

$${}^1\chi^V = (2 \times 2^{-0.5} \times 7^{-0.5}) = 0.53$$

将 64 种 S 区化合物的 S_m^\ominus 与 ${}^0\chi^V$ 、 ${}^1\chi^V$ 拟合,结果如下:

$$S_m^\ominus = 33.113 + 9.423 {}^0\chi^V \quad (12)$$

$$R = 0.800, S = 20.16, F = 110$$

$$S_m^\ominus = 56.916 + 4.830 {}^1\chi^V \quad (13)$$

$$R = 0.845, S = 17.99, F = 154$$

$$S_m^\ominus = 38.912 + 4.859 {}^0\chi^V + 3.193 {}^1\chi^V \quad (14)$$

$$R = 0.896, S = 15.08, F = 124$$

比较式(6)~(8)和(12)~(14),可以发现, S_m^\ominus 与 ${}^0\chi^V$ 、 ${}^1\chi^V$ 虽然也表现一定的相关性,但比 S_m^\ominus 与 0G 、 1G 的相关性差.我们按式(14)预测了前述 64 种 S 区化合物的标准熵(表 2)与实验值相比,其平均绝对偏差为 11.7 J/molK,远大于按(8)式预测结果的平均绝对偏差 4.2 J/molK.结果表明,本工作所建极化力连接性指数 0G 、 1G 比 Kier 指数 ${}^0\chi^V$ 、 ${}^1\chi^V$ 相关性好,更能准确估算化合物的标准熵.

综上所述,根据本研究提出的离子的极化力参数 g_i ,在分子拓扑图的邻接矩阵基础上,建构新的连接性指数—极化力连接性指数 mG .用其中的 0G 、 1G 与碱金属、碱土金属化合物标准熵关联,拟合结果优于文献方法,为估算与预测 S 区化合物标准熵提供一种简便有效的方法.另外,本方法还具有计算简单、不需要查找化学数据、应用方便等优点.

参 考 文 献

- [1] Latimer W M. *J. Am. Chem. Soc.* , 1951 , **73** : 1480
- [2] Huang Guosheng (黄国生) , Xu Zhihong (许志宏) . *Computer and Applied Chemistry* (计算机与应用化学) , 1987 , **4** : 201
- [3] Huang Guosheng (黄国生) , Xu Zhihong (许志宏) . *Journal of Silicate* (硅酸盐学报) , 1990 , **18** : 536
- [4] Feng Changjun (冯长君) , Chen Yan (陈艳) , Du Xihua (堵锡华) . *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis* (吉林大学自然科学学报) , 2000 , **3** : 80
- [5] Feng Changjun (冯长君) , *Chinese Journal of Dongnan University (Natural Science Edition)* (东南大学学报(自然科学)) , 2000 , **30** : 131
- [6] Yu Xunmin (余训民) . *Chemistry Online* (化学通报(网络版)) , 2000 , C00048
- [7] Kier L B , Hall L H. *Molecular Connectivity in Structure-Activity Analysis Research*. Letchworth , England. 1986.
- [8] Yang Feng (杨锋) , Luo Mingdao (罗明道) , Qu Songsheng (屈松生) . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 1999 , **12** : 747
- [9] Feng Changjun (冯长君) . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 66
- [10] Cao Chenzhong (曹晨忠) , Zeng Rongjin (曾荣今) , Liu Shengli (刘胜利) . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 288
- [11] Feng Changjun (冯长君) . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , **14** : 687
- [12] Wu Qixun (吴启勋) , Qi Zhengxing (祁正兴) , Pan Guoqing (潘国庆) , Yang Lin (杨林) . *Chem. Bull.* (化学通报) , 1998 , **4** : 876
- [13] Randic M. *J. Am. Chem. Soc.* , 1975 , **97** : 6609