

论离子化合物性质的大一大、小一小规律

郝志峰¹, 唐宗薰²

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州, 510090; 2. 西北大学 化学系, 陕西 西安, 710069)

摘要: 在对离子性化合物热力学性质的讨论中总结出“大一大、小一小”规律, 并使用此规律定性说明了一些离子化合物的热稳定性、离子性化合物复分解反应的可能性和离子性盐类的溶解度。

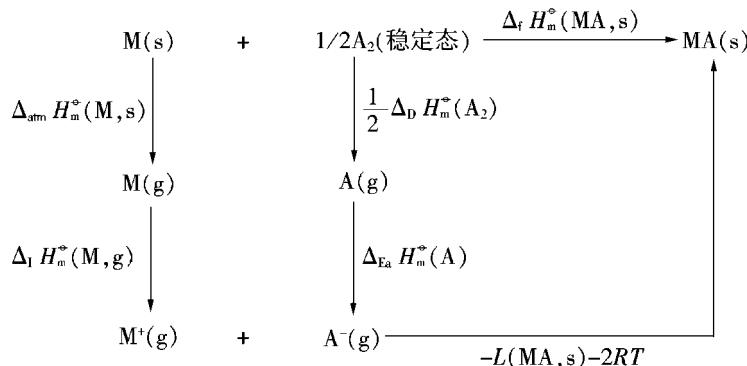
关键词: 离子化合物; 热力学性质; 大一大、小一小规律

中图分类号: G64 文献标识码: A 文章编号: 1007-7162(2006)02-0034-04

在多年讲授基础课“无机化学”的过程中,发现学生对于掌握离子化合物的某些性质(热稳定性、在水中的溶解性以及发生复分解反应的可能性)的规律性方面经常容易发生混乱。例如,碱金属氟化物的热稳定性从 Li 到 Cs 逐渐降低,而碱金属碘化物从 Li 到 Cs 逐渐稳定;对于碱土金属,碳酸盐的稳定性从 Be 到 Ba 逐渐增加,而氧化物的稳定性按此顺序减弱。这样多变的规律性给学生对知识的准确掌握带来了困扰。面对这种情况,我们在对离子性化合物热力学性质的讨论中总结出“大一大、小一小”规律,使用此规律可以定性说明和预测一些离子化合物的性质。

1 大—大、小—小规律的热力学理论推导

以碱金属的离子性化合物分解为单质为例来进行热力学推导^[1-3]：



其中: $\Delta_{\text{atm}}H_m^{\circ}(M, s)$ 为金属 M (s) 的原子化焓, $\Delta_1H_m^{\circ}(M, g)$ 为金属原子 M(g) 的电离能, $\Delta_0H_m^{\circ}(A_2)$ 为单质 A₂ 的解离能, $\Delta_{\text{Ea}}H_m^{\circ}(A)$ 为 A(g) 的电子亲和能, $L(MA, s)$ 为 MA(s) 的晶格能.

$$\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{MA}, \text{s}) = \Delta_{\text{dm}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{M}, \text{s}) + \frac{1}{2}\Delta_{\text{D}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{A}_2) + \Delta_{\text{H}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{M}, \text{g}) + \Delta_{\text{Fa}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{A}) - L(\text{MA}, \text{s}) - 2RT =$$

$$[\Delta_{\text{atm}}H_m(M, s) + \Delta_{\text{f}}H_m(M, g)] + [\frac{1}{2}\Delta_{\text{D}}H_m(A_2) + \Delta_{\text{Ea}}H_m(A)] - L(MA, s) - 2RT =$$

收稿日期: 2005-04-19

作者简介: 郝志峰(1971-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为配位化学和无机功能材料。

$$\Delta_f H_m^\circ(M, g) + \Delta_f H_m^\circ(A^-, g) - L(MA, s) - 2RT \quad (1)$$

对于同种阴离子的碱金属化合物来说, $\Delta_f H_m^\circ(A^-, g)$ 及 $2RT$ 均为常数, 所以式(1)变为

$$\Delta_f H_m^\circ(MA, s) = \Delta_f H_m^\circ(M^+, g) - L(MA, s) + \text{常数} \quad (2)$$

从 Li 到 Cs, 随着离子半径的增加, $\Delta_f H_m^\circ(M^+, g)$ 逐渐减小.

根据卡普斯钦基公式

$$L = \frac{1.079 \times 10^5 \sum Z_- Z_+}{r_- + r_+},$$

当阴离子相同时, $L(MA)$ 随 r_+ 的增加而减小, 这样化合物的生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(MA, s)$ 将取决于 $L(MA, s)$ 和 $\Delta_f H_m^\circ(M^+, g)$ 两相减小的相对程度.

从晶格能的计算公式可见, $L(MA, s)$ 与组成晶格的正、负离子半径的总和的倒数有关. 一般来说, 对于较大的阴离子(如 I^-), r_- 大于 r_+ , 所以由 r_+ 的变化引起的($r_+ + r_-$)变化较小, 从而对 L 值变化不显著. 从 Li 到 Cs, 随着离子半径的增加, $\Delta_f H_m^\circ(M^+, g)$ 减小幅度比 L 值的减小幅度快, 所以 $\Delta_f H_m^\circ(MA, s)$ 随金属离子半径增大而减小, 相应化合物的稳定性逐渐增强, 因而碱金属碘化物从 Li 到 Cs 逐渐稳定.

但是若 r_- 是一个固定的较小值时, r_+ 的变化引起的($r_+ + r_-$)变化较大, 从而对 L 值的影响敏锐. 从一种金属离子到另一种金属离子, 晶格能变化较大, 使得其超过了 $\Delta_f H_m^\circ(M^+, g)$ 项的减小幅度. 由于晶格能项是要减去, 所以对 r_- 较小的氟化物, $\Delta_f H_m^\circ(MA, s)$ 随金属离子半径增大而增大, 相应化合物的稳定性逐渐减弱, 因而从 Li 到 Cs 碱金属氟化物逐渐不稳定.

在以上热力学讨论的基础上, 发现对于离子性的化合物, 小半径的阴离子(如 F^-) 与小阳离子(如 Li^+) 结合稳定($\Delta_f H_m^\circ(MA, s)$ 值小), 大半径的阴离子(如 I^-) 与大阳离子(如 Cs^+) 结合稳定($\Delta_f H_m^\circ(MA, s)$ 值小), 并将此规律简称为“大一大、小一小”规律.

2 大一大、小一小规律的应用

使用“大一大、小一小”规律可以定性说明并预测一些离子性化合物的稳定性、某些离子反应的可能性以及离子性盐的水溶性.

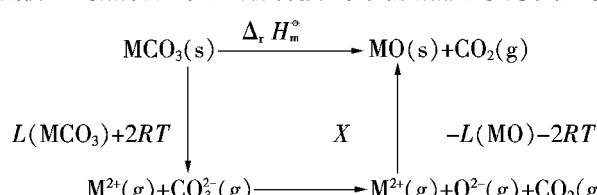
2.1 离子性化合物的稳定性

以碱土金属的碳酸盐分解为简单化合物为例, 碱土金属的碳酸盐热稳定性比较差, 而且随着碱土金属离子半径的减小分解温度逐渐降低, 表 1 列出碱土金属碳酸盐的分解温度^[4].

表 1 中所示的碱土金属碳酸盐热稳定性随着半径减小而减小的变化规律可以根据“大一大、小一小”规律来解释: 阴离子 CO_3^{2-} 较大, 根据“大一大、小一小”规律, 它与半径较大的阳离子结合稳定, 因而从 Be 到 Ba, 碳酸盐的热稳定性逐渐增强. 下面从热力学方面进行分析^[2]:

表 1 碱土金属碳酸盐的分解温度

$MCO_3(s)$	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
分解温度 $T/^\circ C$	< 100	540	900	1290	1360



其中: $L(\text{MCO}_3)$ 为 $\text{MCO}_3(\text{s})$ 的晶格能, $L(\text{MO})$ 为 $\text{MO}(\text{s})$ 的晶格能, X 表征含氧酸根给出氧离子的能力.

$$\Delta_r H_m^\circ = L(\text{MCO}_3) - L(\text{MO}) + X. \quad (3)$$

对于同一含氧酸盐来说, X 视为常数, 根据卡普斯钦基公式

$$L(\text{MCO}_3) = \frac{1.079 \times 10^5 \times 2 \times 2}{r(\text{M}^{2+}) + r(\text{CO}_3^{2-})},$$

$$L(\text{MO}) = \frac{1.079 \times 10^5 \times 2 \times 2}{r(\text{M}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})},$$

代入式(3)有:

$$\Delta_r H_m^\circ = 4.316 \times 10^5 \times \left[\frac{1}{r(\text{M}^{2+}) + r(\text{CO}_3^{2-})} - \frac{1}{r(\text{M}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})} \right] + X. \quad (4)$$

将式(4)对 $r(\text{M}^{2+})$ 求导数

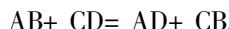
$$\frac{d\Delta_r H_m^\circ}{dr(\text{M}^{2+})} = -4.316 \times 10^5 \times \left\{ \frac{1}{[r(\text{M}^{2+}) + r(\text{CO}_3^{2-})]^2} - \frac{1}{[r(\text{M}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})]^2} \right\}. \quad (5)$$

由于 $r(\text{CO}_3^{2-}) > r(\text{O}^{2-})$, 故 $\frac{d\Delta_r H_m^\circ}{dr(\text{M}^{2+})} > 0$, 此时表明碱土金属阳离子 M^{2+} 半径增大, 碳酸盐分解

反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 越大, 稳定性增强, 这就可以解释白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 升温时, 在一定温度下分解的是 MgCO_3 , 而留下的是 CaCO_3 的事实.

2.2 离子性化合物复分解反应

设复分解反应为

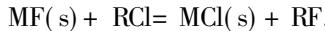


离子半径分别为 $r(\text{A}^+) \times r(\text{C}^+) \times r(\text{B}^-) \times r(\text{D}^-)$, 根据热力学推导, 此反应正向进行的条件是:

$$\begin{cases} r(\text{A}^+) > r(\text{C}^+) \\ r(\text{D}^-) > r(\text{B}^-) \end{cases} \text{ 或 } \begin{cases} r(\text{A}^+) < r(\text{C}^+) \\ r(\text{D}^-) < r(\text{B}^-) \end{cases}.$$

因此, 从离子半径来看, 复分解反应进行的条件是: 半径小的正、负离子结合在一起, 半径大的正、负离子结合在一起.

在实际中制备氟化物时, 卤素交换法是特别重要的方法:



例如反应 $\text{KF} + \text{LiBr} = \text{LiF} + \text{KBr}$ 向右自发进行, KF 是很好的氟化剂, 其原因是 $r(\text{Li}^+) < r(\text{K}^+)$, $r(\text{F}^-) < r(\text{Br}^-)$. 但是对于反应 $\text{KBr} + \text{AgF} = \text{KF} + \text{AgBr}$ 向右进行的趋势很大, 用大一大、小一小规律就不能给予解释, $r(\text{Ag}^+) < r(\text{K}^+)$, $r(\text{F}^-) < r(\text{Br}^-)$, 这显然与上述规则相抵触. 这是由于对于有强离子极化作用的化合物参与的反应来说, 除考虑到离子半径的大小对晶格能发生作用外, 还应考虑到离子极化对晶格能的影响, 这时反应是朝着由极化力大的正离子和变形性大的负离子组成稳定的方向进行的.

2.3 离子性盐类的溶解度

表 2 列出碱金属氟化物和碘化物在水中的溶解度^[5]. 由表可见, 碱金属氟化物的溶解度随着阳离子半径增大而增大, 而碱金属碘化物的溶解度随着阳离子半径增大而减小. 由小阳离子 Li^+ 和小阴离子 F^- 组成的 LiF , 或者由大阳离子 Cs^+ 和大阴离子 I^- 组成的 CsI , 它们分别是碱金

属氟化物和碘化物中溶解度最小的. 而一大一小的 LiI 或 CsF 是同类型中溶解度最大的. 以上规律又是大一大、小一小规则的一个例证.

表 2 碱金属氟化物和碘化物在水中的溶解度

mol/kg

溶解性	碱金属氟化物					碱金属碘化物				
	LiF	NaF	KF	RbF	CsF	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
溶解度	0.10	0.95	16	12.6	24	12.3	12	8.7	7.2	3.0
变化趋势	小			大		大			→小	

类似地, 碱土金属盐的溶解度有这样的变化规律: 当阴离子半径大时, 溶解度随金属元素原子序数增大而减小; 当阴离子半径小时, 则相反, 溶解度随金属元素原子序数增大而增大. 如碱土金属的硫酸盐和碳酸盐的溶解度按照 Be 到 Ba 的顺序减小.

3 结论

需要强调指出: 虽然大一大、小一小规律使用较广, 简单而又方便, 但是它有一定的适用范围, 它仅是从离子的大小出发来讨论问题, 由于有其他因素的作用, 就使得这一规律不是在任何场合下都适用, 特别是当离子的极化和变形都较大时, 晶格能中附加有“共价”的贡献, 因而晶格能的实际值和理论值差别甚大, 这时由大一大、小一小规律得出的结论可能与事实相差甚远, 因而在应用这一规律时, 要注意使用条件和范围.

另外, 在上面的讨论中, 我们都忽略了熵变的作用, 直接用反应的焓变来代替吉布斯自由能变来判断反应的自发性, 这在熵效应不太显著的情况下是可行的, 但是熵效应较大时, 还应讨论熵效应对反应自发性的影响.

参考文献:

- [1] 唐宗薰. 中级无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [2] 唐宗薰. 无机化学热力学 [M]. 西安: 西北大学出版社, 1990.
- [3] 王琳. 典型离子化合物溶解过程的热力学量变化 [J]. 晋东南师范专科学校学报, 2002, 19(2): 32-34.
- [4] 天津大学无机化学教研室. 无机化学(上, 下)(第3版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [5] 南京大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学(第3版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.

(下转第 53 页)

Design of Iterative Learning Controller Based on Model Prediction

MA Jing, HU Yue, ZHAN Xisheng

(School of Information Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: An iterative learning controller based on model prediction is proposed to address the trajectory tracking for a class of repetitive system with non-repetitive disturbances. The iterative learning controller acts on repetitive process as feed-forward. Based on the temporal model of tracking error, the model predictive control is applied to improve the tracking performance along the time index for controlling the current stochastic disturbances. In order to restrain the repetitive disturbances, the P-type iterative learning controller is introduced along the batch index. Finally, the effectiveness of the proposed method is demonstrated by simulation results.

Key words: iterative learning control; temporal model; model predictive control

(上接第 37 页)

Discussion of the Rule of Big-Big and Small-Small in Properties of Ionic Compound

HAO Zhifeng¹, TANG Zongxun²

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China;
2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069, China)

Abstract: The rule of big-big and small-small is summarized based on the discussion of thermodynamic properties of ionic compound. The properties, such as stability, solubility and possibility of double decomposition reaction of ionic compound, can be explained qualitatively using this rule.

Key words: ionic compound; thermodynamic properties; big-big and small-small rule