

晶格能和离子极化对离子化合物熔点的影响

王文林*

(陕西师范大学出版总社 陕西西安 710062)

摘要 通过概念辨析指出了一道试题的命制错误。认为只有典型的离子化合物，且晶体类型相同时，晶格能的大小和其熔点的高低才有一致性。当出现晶格能大熔点反而低时，可用阳离子的极化能力和阴离子的变形性给予解释。并罗列了计算二元盐晶格能的简便方法。

关键词 离子化合物 熔点 键能 晶格能 离子极化

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2014040061

广大读者可能对下面这道试题并不陌生，但该试题用离子化合物的熔点和沸点高低判断其离子键的强弱是欠妥的。通过对该试题的剖析，可以帮助广大中学老师澄清教材《物质结构与性质》中的几个基本概念。

试题^[1]: 根据表1中几种物质的熔点和沸点数据判断下列说法中错误的是()

表1 几种物质的熔点和沸点

| 物质 | NaCl | MgCl ₂ | AlCl ₃ | SiCl ₄ | 单质B |
|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|------|
| 熔点/℃ | 810 | 710 | 190 | -68 | 2300 |
| 沸点/℃ | 1465 | 1418 | 182.7 | 57 | 2500 |

注: AlCl₃ 熔点在 2.02×10^5 Pa 条件下测定。

- A. SiCl₄ 是分子晶体
 - B. 单质 B 是原子晶体
 - C. AlCl₃ 加热能升华
 - D. MgCl₂ 所含离子键的强度比 NaCl 大
- 题给答案是 D。

1 不要用离子化合物的键能比较其熔点高低

1.1 关于键能

键能是气态的原子形成 1 mol 化学键释放的能量。

键能也可定义成: 在反应中断裂气态分子(或自由基) 1 mol 键时, 所吸收的能量, 且反应物和生成物处于标准状态下。例如, NaCl 离子键的键能是指 1 mol 气态 NaCl 分子离解为气态中性原子 Na(g) 和 Cl(g) 时所需要的能量, $\text{NaCl}(g) = \text{Na}(g) + \text{Cl}(g)$, 其值为 $398 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从键能的定义, 不难发现键能是化学变化过程中的能量变化。物质的熔点和沸点发生的变化是物理变化。

1.2 键能与键焓

按定义键能是体系在发生化学变化过程中的内能变化值。键能的数值是通过测定反应的焓变或通过一些反应的焓变和光谱数据计算得到的。我们查到的键能数据其实是统计平均键焓值。为何要取平均值呢? 这是因为同一个化学键在不同的环境下其键能是不相同的, 例如, C—H 键, 甲烷和乙烷中就不同。虽然我们用键焓来代替键能, 但按严格的定义, 键焓和键能是不相等的。它们之间相差变化过程的体积功, 但 $p\Delta V$ 比反应的焓变要小得多, 故可忽略之。焓变(键焓)就认为是键能。

1.3 键能的错误应用

键能经常被错误地应用到中学教学和教研论文中。例如, 在一篇文章中就有: 各种资料对于离子晶体熔沸点比较方法, 均认可用离子带电荷数及离子半径来衡量离子键的强弱, 用离子键强弱来得出不同的离子晶体的熔沸点高低^[2]。虽然, 离子晶体的熔点高低与离子键的强弱有关, 但决定离子晶体熔点高低的是晶格能而不是键能。不能用键能大小来推断离子化合物的熔点和沸点高低; 反之, 也不能用离子化合物的熔点和沸点高低来判断其离子键的强弱。

离子键的强弱由离子键的键能大小判断, 而不是离子键的键长和离子带电荷数的多少所决定。键的强度不是用力的大小来量度, 而是用能量的大小来衡量。

离子键的键能既包含电离能, 又包含电子亲合能。仍以 NaCl 离子键的形成为例, $\text{Cl}(g) + \text{Na}(g) \rightarrow \text{Cl}^-(g) + \text{Na}^+(g) \rightarrow \text{NaCl}(g)$, 就不难看出离子键的键能中包含了 $\text{Na}(g) \rightarrow \text{Na}^+(g)$ 的电离能和 $\text{Cl}(g) \rightarrow \text{Cl}^-(g)$ 的电子亲合能。

再看一个例子。在人教版化学选修教材 3《物

质结构与性质》中有 $N-N$ 、 $N=N$ 、 $N\equiv N$ 键的键能数值, 它们分别是 193 , 418 , $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结果出现了 π 键键能比 σ 键键能大的异常现象。对此老师们教学时感到很棘手, 往往对此回避。 N_2 是稳定存在的分子, 要把它解离成 2 个氮原子需要的能量就大; $N=N$ 是含有 2 个孤电子的氮分子自由基, 孤电子的斥力使它的能量比正常 N_2 分子高, 因而其稳定性差, 容易解离, 键能就小; $N-N$ 含有 4 个孤电子, 键离解能就更小。有文章错误地认为: $N\equiv N$ 键的键能是 $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 才是键能, $N-N$ 和 $N=N$ 的键能不是真正意义的键能, 而是键焓; 教材把键能和键焓 2 个不同的概念放在一起是比较是概念混淆^[3]。

还有键能和反应焓变的关系问题。明确了键能就是键焓, 就不难理解通过键能来分析反应热只是对反应焓变的微观解释而已。

2 用离子化合物的晶格能大小可以比较其熔点的高低

当相当远的气态离子, 逐渐接近结合为 1 mol 离子晶体时, 所放出的能量称为离子型晶体的晶格能, 简称晶格能。晶格能是内能的变化值, 以 NaCl 晶体为例, 它的晶格能是反应 $\text{NaCl}(s) = \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ 的 $-\Delta U$ 。中学教材上有: 晶格能越大, 形成的离子晶体越稳定, 而且熔点越高, 硬度越大^[4]。“晶格能大对应的离子晶体的熔点高”在一些老师的心目中成为了公理, 但他们没有注意到这一判断的前提条件是离子晶体的晶体类型要相同。2010 年陕西高考化学第 37 题有 1 问是: MgO 和 NaCl 的晶体结构相同, 而 MgO 的熔点比 NaCl 高的原因是什么? 该题特别强调了“晶体结构相同”。 NaCl 和 MgO 的晶体结构相同是指: 它们都是 AB 型的离子化合物。当然, MgO 和 NaCl 的晶体结构也具有相似性, 他们都是面心立方晶格。 NaCl 和 MgCl_2 一个是 AB 型的离子化合物, 而另一个是 AB_2 型的离子化合物, 它们的晶体类型不同, 就不能用晶格能的大小来比较其熔点的高低。 NaCl 和 MgCl_2 的晶格能分别是 $768 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $2498.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔点分别是 1074 K 和 987 K 。

“晶体类型相同”并不是说晶体的晶格要相同, 而是说晶体的类型是 AB 型或 AB_2 型等要相同。例如, NaCl 和 CsCl 的晶格不同, NaCl 是面心立方晶格, CsCl 是简单立方晶格, 但它们都是 AB 型的典型离子晶体, 故可用其晶格能的大小来判断

熔点的高低。 NaCl 和 CsCl 的晶格能分别是 $768 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $653 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[5], 熔点分别是 1074 K 和 918 K 。

3 离子化合物的熔点与阳离子极化能力的关系

对于类型相同的离子晶体, 晶格能与熔点高低变化不一致时, 可用阳离子的极化能力和阴离子的变形性来说明熔点的变化异常情况。例如, 碱金属氯化物的熔点、晶格能、阳离子极化能力见表 2。

表 2 碱金属氯化物的一些物理常数

| AB 型盐 | LiCl | NaCl | KCl | RbCl | CsCl |
|--|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| 熔点/K | 878 | 1074 | 1043 | 991 | 918 |
| 晶格能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 846 | 768 | 709 | 687 | 653 |
| 阳离子极化能力 ^[6] / $\text{pm}^{-1} \times 10^{-2}$ | 9.6 | 4.9 | 3.6 | 3.2 | 2.9 |

表 2 中 LiCl 的晶格能最大, 而它的熔点最低。这是由于 Li^+ 的半径小, 极化能力大, 使得 LiCl 成了非典型的离子晶体。再例如, 碱土金属的氯化物的熔点、晶格能、阳离子极化能力比较, 见表 3。它们都是 AB_2 型离子化合物。

表 3 碱土金属氯化物的一些物理常数

| AB_2 型盐 | BeCl_2 | MgCl_2 | CaCl_2 | SrCl_2 | BaCl_2 |
|--|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 熔点/K | 713 | 987 | 1055 | 1148 | 1235 |
| 晶格能 ^[7] / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 3372 ^[8] | 2498.4 | 2236.3 | 2119.3 | 2018.9 |
| 阳离子极化能力 | 从左到右逐渐减小 | | | | |

可见, 阳离子的极化使离子化合物向共价化合物过渡, 晶型则从离子型向分子型过渡。同类型的盐, 阳离子的极化能力愈大, 其熔点愈低。

MgCl_2 虽是离子晶体, 但它不是典型的离子晶体。 MgCl_2 不是典型的离子晶体的根据是什么? 文献给出了熔融氯化物在熔点时的摩尔电导, 其部分数值如下: KCl 103, NaCl 133, MgCl_2 57.6^[9]。对照 KCl 和 NaCl 的摩尔电导值, 可见熔融态的 MgCl_2 中有大量的 MgCl_2 没发生电离, 仍以分子态存在。 Mg^{2+} 的半径小, 带电荷数高, 它的极化能力强(离子极化能力: Na^+ 是 $4.9 \text{ pm}^{-1} \times 10^{-2}$, Mg^{2+} 是 $13.1 \text{ pm}^{-1} \times 10^{-2}$ ^[6]), 使得 MgCl_2 中共价键的成分增大。

4 计算离子化合物晶格能的一种方法

离子晶体的晶格能可以通过计算求得。根据文献^[8]: 二元离子化合物的晶格能计算可简化成 $U = 256.1 \times (n_+ E_+ + n_- E_-) \times 4.185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其中 n_+ 是阳离子个数, E_+ 是阳离子的能量常数, n_-

是阴离子个数, E_- 是阴离子的能量常数; 常见离子的能量常数如表 4。

表 4 常见离子的能量常数

| 离子 | E | 离子 | E | 离子 | E | 离子 | E | 离子 | E |
|------------------------------|------|------------------|------|------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|------|
| Cs ⁺ | 0.30 | Fe ²⁺ | 2.12 | Th ⁴⁺ | 6.80 | I ⁻ | 0.18 | IO ₃ ⁻ | 0.14 |
| Rb ⁺ | 0.33 | Co ²⁺ | 2.15 | U ⁴⁺ | 7.00 | Br ⁻ | 0.22 | NO ₃ ⁻ | 0.19 |
| K ⁺ | 0.36 | Ni ²⁺ | 2.18 | Hf ⁴⁺ | 7.81 | Cl ⁻ | 0.25 | ClO ₄ ⁻ | 0.21 |
| NH ₄ ⁺ | 0.37 | Zn ²⁺ | 2.20 | Zr ⁴⁺ | 7.85 | H ⁻ | 0.32 | SH ⁻ | 0.23 |
| Tl ⁺ | 0.42 | Be ²⁺ | 2.65 | Sn ⁴⁺ | 7.90 | F ⁻ | 0.37 | CN ⁻ | 0.25 |
| Na ⁺ | 0.45 | Tl ³⁺ | 3.45 | Pb ⁴⁺ | 7.95 | Te ²⁻ | 0.95 | OH ⁻ | 0.37 |
| Li ⁺ | 0.55 | La ³⁺ | 3.58 | Si ⁴⁺ | 8.60 | Se ²⁻ | 1.10 | WO ₄ ⁻ | 0.57 |
| Ag ⁺ | 0.60 | Y ³⁺ | 3.95 | Ti ⁴⁺ | 8.40 | S ²⁻ | 1.15 | MoO ₄ ⁻ | 0.58 |
| Au ⁺ | 0.65 | Lu ³⁺ | 3.98 | Mo ⁴⁺ | 8.50 | O ²⁻ | 1.55 | CrO ₄ ²⁻ | 0.67 |
| Cu ⁺ | 0.70 | In ³⁺ | 4.35 | Re ⁴⁺ | 8.90 | Bi ⁵⁺ | 11.90 | SO ₄ ²⁻ | 0.68 |
| Hg ⁺ | 0.93 | Sc ³⁺ | 4.65 | Os ⁴⁺ | 8.90 | Sb ⁵⁺ | 12.25 | CO ₃ ²⁻ | 0.78 |
| H ⁺ | 1.10 | Cr ³⁺ | 4.75 | Ir ⁴⁺ | 8.93 | As ⁵⁺ | 15.20 | PO ₄ ³⁻ | 1.50 |
| Ba ²⁺ | 1.35 | Fe ³⁺ | 5.15 | Ru ⁴⁺ | 9.10 | Sb ³⁺ | 2.30 | AsO ₄ ³⁻ | 1.53 |
| Sr ²⁺ | 1.50 | Ti ³⁺ | 4.64 | Mn ⁴⁺ | 9.10 | As ³⁺ | 2.65 | BO ₃ ²⁻ | 1.68 |
| Pb ²⁺ | 1.65 | Al ³⁺ | 4.95 | Ge ⁴⁺ | 10.53 | P ³⁻ | 2.70 | ZrO ₄ ²⁻ | 2.30 |
| Ca ²⁺ | 1.75 | V ³⁺ | 5.32 | C ⁴⁺ | 12.2 | N ³⁻ | 3.60 | TiO ₄ ²⁻ | 2.45 |
| Mn ²⁺ | 2.00 | Ga ³⁺ | 5.41 | Nb ⁵⁺ | 13.60 | — | — | SiO ₄ ²⁻ | 2.75 |
| Cd ²⁺ | 2.00 | B ³⁺ | 6.00 | Ta ⁵⁺ | 13.60 | — | — | FeO ₄ ²⁻ | 3.85 |
| Mg ²⁺ | 2.10 | — | — | P ⁵⁺ | 15.50 | — | — | AlO ₄ ²⁻ | 4.0 |
| Cu ²⁺ | 2.10 | — | — | V ⁵⁺ | 15.12 | — | — | MgO ₄ ²⁻ | 5.30 |
| Hg ²⁺ | 2.10 | — | — | W ⁶⁺ | 19.35 | — | — | BeO ₄ ²⁻ | 6.0 |
| — | — | — | — | Re ⁷⁺ | 28.10 | — | — | — | — |

依据上述计算二元离子化合物晶格能的公式和表 4 中的数据, 计算 NaCl 晶体的晶格能, $U(\text{NaCl}) = 256.1 \times (1 \times 0.45 + 1 \times 0.25) \times 4.185 = 750.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同理, $U(\text{MgCl}_2) = 256.1 \times (1 \times 2.10 + 2 \times 0.25) \times 4.185 = 2786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (此值与文献^[7]中数值不同。热力学数据来源不同常会出现偏差)。MgCl₂ 不是典型的离子化合物, 虽能通过计算求得其晶体的晶格能, 但该数值不能反映其晶体的熔点和硬度。因而, 在一些书^[9-10]上并未查到 MgCl₂ 的晶格能。其所以择录文献^[8], 一是在现在流行的资料上较难找到它, 二是按此计算常见二元盐的晶格能很方便。

参 考 文 献

[1] 江合佩. 中学化学教学参考, 2014 (1/2): 116

- [2] 汪志成. 中学化学教学参考, 2013 (11): 48
- [3] 梁晓琴, 苏宇, 郑妍, 等. 化学教育, 2014, 35 (5): 76
- [4] 吴国庆. 普通高中课程标准实验教科书: 物质结构与性质. 北京: 人民教育出版社, 2009: 80
- [5] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学: 上册. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 263
- [6] 刘翊纶, 董耐芳, 刘达元. 基础元素化学. 北京: 高等教育出版社, 1992: 196
- [7] 巴龙 И М, 克维特 З И, 波德高爾納雅 Е А, 等. 物理化学数据简明手册. 周振华, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1964: 51
- [8] 王文亮. 结晶化学. 北京: 人民教育出版社, 1961: 115
- [9] 徐光宪. 物质结构. 北京: 高等教育出版社, 1959: 222
- [10] 印永嘉. 大学化学手册. 济南: 山东科学技术出版社, 1985: 1089