

关于金属含氧酸盐热稳定性的讨论

卢静*, 李大成, 康文君, 李蕾, 王素娜

聊城大学化学化工学院, 山东 聊城 252000

摘要: 利用归纳、对比、推断、验证的分析方法总结了含氧酸盐的热分解反应规律, 并利用化学热力学基本原理深入解释了产生规律的原因以及个别盐热分解产物的特殊性。研究发现, 金属离子的极化力、酸根中心原子的极化力、酸根的氧化性、产物中气体分子的数目均对含氧酸盐的热稳定性存在影响。

关键词: 含氧酸盐; 热分解反应; 化学热力学原理; 离子极化力

中图分类号: G64; O6

Discussion on the Thermal Stabilities of Metallic Oxysalts

Jing Lu *, Dacheng Li, Wenjun Kang, Lei Li, Suna Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, Shandong Province, China.

Abstract: In this paper, the rules of thermal decomposition reaction of metallic oxysalts were summarized. The reasons of the rules and the particularity of the thermal decomposition products of some salts were explained through the basic principles of chemical thermodynamics. It was found that the polarization force of metal ions, the polarization force of the central atom of the acidic group, the oxidation property of the acidic group and the number of gas molecules in the product all have effects on the thermal stability of the ionic polarization force.

Key Words: Oxysalt; Thermal decomposition reaction; Principles of chemical thermodynamics; Ionic polarization force

众所周知, 第二、三周期的一些非金属元素(C、N、Si、P、S、Cl)在自然界中除了以单质、氧化物形式存在外, 还会以含氧酸盐的形式分布于矿物质中。常见的含氧酸盐种类繁多, 以含氧酸根分类有碳酸盐、硝酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等。含氧酸盐在工业、农业、医药以及日常生活等领域均有重要的作用^[1,2]。例如, 难溶于水的碳酸盐富含于石灰石、大理石中, 常应用于建筑材料; 易溶于水的硝酸盐可用作化肥、炸药; 硅酸盐是地壳中粘土、岩石中的主要成分, 可广泛用于水泥、玻璃; 磷酸盐几乎是所有食物的天然成分, 是重要食品配料和功能添加剂; 硫酸盐的应用较广, 有可用作石膏的 CaSO_4 , 用作钡餐的 BaSO_4 , 用作颜料、电池、杀虫剂、木材防腐的胆矾 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 用作净水剂的明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等。因此, 各种含氧酸盐的性质及应用是大学无机化学课程教学内容的重要组成部分。尤其是含氧酸盐的热稳定性, 关系到人们如何正确、安全地对其进行应用, 是需要学生重点掌握的内容。

关于含氧酸盐热稳定性的讨论主要包括两方面的内容: 热分解产物和热分解温度。在目前已知的含氧酸盐热分解反应中, 反应产物复杂多变^[3-5]。例如 MgCO_3 的热分解产物为金属氧化物和非金属

氧化物($\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$), 而 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的热分解产物为金属氧化物、非金属氧化物和氧气($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = \text{MgO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$), $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ 的热分解产物为金属氧化物、非金属单质和氧气($\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 = \text{ZnO} + \text{Cl}_2 + 5/2\text{O}_2$)。几乎所有的教材均未对分解产物的不同做出详细说明。另外, 教材对含氧酸盐热分解温度的解释也不统一。例如, 硫酸盐的热分解温度受金属阳离子的极化力影响, 而硝酸盐的热分解规律却与金属的活泼性有关。不同种类含氧酸盐的热分解温度差异并未在教材中给出明确阐述。总之, 含氧酸盐热稳定性的规律不明显, 不利于记忆, 为教学活动带来困难。本文通过归纳、比较、分析部分已知的含氧酸盐的热分解反应, 总结出了热分解反应的一般规律, 并利用化学热力学的基本原理对其进行了解释, 以期能够深化教学内容, 提高教学效率。

1 热分解产物

目前, 对碳酸盐的热分解规律研究最为深入^[6-8]。碳酸盐的分解产物简单, 通常生成相应的金属氧化物和 CO_2 。研究指出, 碳酸盐热稳定性与金属阳离子的极化力有关, 即金属阳离子的极化力越大, 反抗中心原子C(IV)极化力的能力越强, 盐的热稳定性下降。据报道, 我们猜想碳酸盐的热分解过程可视为金属阳离子与含氧酸根中心原子C(IV)的极化力竞争过程。如图1所示, 金属阳离子的极化作用使与其相邻的O原子的电子云偏向金属阳离子, 从而削弱了C—O键的键能, 使C—O键在一定温度下发生断裂, 碳酸盐分解生成相应的金属氧化物和碳酸的酸酐 CO_2 。

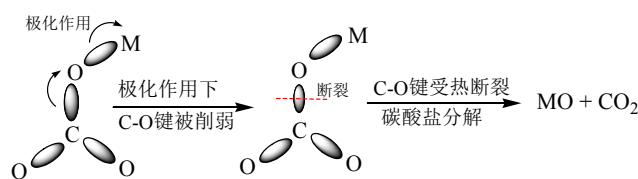


图1 碳酸盐受热分解过程示意图

将此猜想应用于其他含氧酸盐热分解产物的分析, 则硫酸盐、硝酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氯酸盐等常见无机含氧酸盐的热分解产物应如式(1)–式(5)所示, 分别生成相应的金属氧化物和含氧酸酐。



将所得结论与已知的热分解反应产物相互印证, 发现如下:

(a) 多数硫酸盐的热分解产物遵循式(1), 但少数硫酸盐的热分解产物中还有 SO_2 和 O_2 , 例如 CuSO_4 、 CaSO_4 等。这是因为硫酸的酸酐 SO_3 在较高温度 770°C 下可发生分解生成 SO_2 和 O_2 。

(b) 多数硝酸盐的热分解反应并不符合式(2), 产物通常为金属氧化物、 NO_2 和 O_2 。众所周知, 硝酸的酸酐 N_2O_5 在 47°C 下即可分解生成 NO_2 和 O_2 。因此, 硝酸盐分解得到的 N_2O_5 会继续发生分解反应。

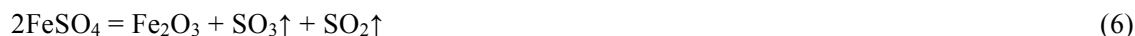
(c) 过渡金属氯酸盐的热分解产物通常是金属氧化物、 Cl_2 和 O_2 , 与反应式不相符。这可以解释为 Cl_2O_5 很难稳定存在, 会直接分解为 Cl_2 、 O_2 。

(d) 硅酸盐和磷酸盐的热分解反应则未见报道。

由此可见, 硫酸盐、硝酸盐和氯酸盐的热分解产物均可视为其相应酸酐的再分解。即, 含氧酸盐的热分解过程均可视为金属阳离子夺取含氧酸根的氧原子形成相应的金属氧化物和酸酐, 若所得酸酐不稳定, 则会发生进一步分解。

必须指出的是, 尽管大多数的含氧酸盐热分解产物符合上述结论, 但仍有少数反应的产物较为

特殊, 例如:



通过比较、分析, 我们发现这些产物特殊的热分解反应可分为三类。

第一类: 热分解产物中金属的氧化数升高, 同时非金属产物的氧化数有所下降。金属阳离子具有还原性且酸根阴离子具有氧化性的盐通常发生该类分解(如式(6)、式(7))。这是由于分解得到的还原性金属氧化物在高温下被具有氧化性的分解产物进一步氧化。反应6可视为反应 $\text{FeSO}_4 = \text{FeO} + \text{SO}_3$ 和 $2\text{FeO} + \text{SO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ 的总反应; 式(7)可视为反应 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = \text{MnO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 和 $\text{MnO} + 1/2\text{O}_2 = \text{MnO}_2$ 的总反应。

第二类: 分解生成的金属氧化物的热稳定性较差, 会进一步分解为金属单质和 O_2 (如式(8))。式(8)可看作是反应 $2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 和 $\text{Ag}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2$ 的总反应。

第三类: 热分解产物通常是金属盐和 O_2 。发生此类反应的通常是离子极化力很弱的碱金属盐, 同时含氧酸根具有一定的氧化性(如式(9)、式(10))。由于金属离子的极化力弱, 在较高温度下不能夺取氧原子, 而中心原子的强极化力却可在高温下夺取氧原子的电子释放出氧气或发生自身的歧化反应, 生成更稳定的盐。

综上所述, 绝大多数金属含氧酸盐的热分解反应均可视为金属阳离子从含氧酸根夺取氧原子生成相应的金属氧化物和含氧酸酐, 并同时遵循以下规律:

- (i) 当分解产生的含氧酸酐不稳定时, 含氧酸酐会发生进一步的分解, 如硝酸盐、氯酸盐。
- (ii) 当分解产生的金属氧化物不稳定时, 金属氧化物会进一步分解生成金属单质和氧气, 如银盐、汞盐。
- (iii) 当金属阳离子具有还原性且分解产物中含有氧化性物质时, 分解产物会发生进一步的氧化还原反应, 如 FeSO_4 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 等。
- (iv) 当金属阳离子极化力很弱且含氧酸盐具有氧化性时, 则含氧酸根发生自身的氧化还原反应释放氧气(如 KNO_3)或发生歧化反应(如 KClO_3)生成更稳定的盐。

需要指出的是, 该规律可以定性地解释含氧酸盐的热分解产物, 但却无法给出各种情况发生的具体条件, 无法对未知的反应进行预测。例如, 反应 $4\text{CuSO}_4 = 4\text{CuO} + 2\text{SO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$, CuSO_4 的热分解产物 SO_3 发生了部分分解; CaSO_4 的热分解产物为 CaO 、 SO_2 和 O_2 , SO_3 发生了完全分解; 而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的分解产物中 Al_2O_3 和 SO_3 皆不分解。显然, SO_3 分解与否取决于反应温度的高低, 但上述规律无法给出明确的判断。因此, 本文将从化学热力学基本原理出发, 深入地讨论含氧酸盐的热分解温度的规律。

2 热分解温度

热分解温度, 即为保持物质分解反应能够正向进行的最低温度。根据化学热力学的基本原理, 反应正向进行必须满足的条件为 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 即 $T > \Delta H/\Delta S$ 。所以物质的热分解温度取决于反应的 ΔH 和 ΔS 的数值。正如前面所述, 含氧酸盐的热分解反应是金属阳离子夺取了含氧酸根中 (XO_n^m) 的氧原子, $\text{X}-\text{O}$ 键断裂的过程。因此我们认为热分解反应的热效应 ΔH 主要来源于断裂 $\text{X}-\text{O}$ 键所需的能量。 ΔS 的大小则主要取决于分解产物中的气体分子数目。

2.1 碳酸盐

碳酸盐的热分解反应为 $\text{MCO}_3 = \text{MO} + \text{CO}_2$, 产物单一, 人们对其热分解规律研究较为深入。因此, 我们首先尝试用热力学基本原理讨论碳酸盐的热分解规律。我们选取了不同周期的主族和过渡

金属的碳酸盐, 根据热力学定律分别计算了它们热分解反应的 ΔH 、 ΔS 和热分解温度 T , 并将其与实验值比较, 所得数据均列于表1。

表1 部分碳酸盐热分解反应的热力学数据

碳酸盐	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$T_{\text{计算值}} / \text{K}$	$T_{\text{测量值}} / \text{K}$	T 的相对误差
Na_2CO_3	323.0	153.9	2098	2017	-3.86%
BaCO_3	271.5	173.8	1562	1633	4.55%
CaCO_3	179.2	160.2	1119	1170	4.56%
MnCO_3	115.4	187.7	615	618	0.48%
PbCO_3	88.3	151.5	583	588	0.86%
Ag_2CO_3	81.2	167.7	484	493	1.86%

比较表1中的数据发现, 所有碳酸盐热分解反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 数值相近, 而 $\Delta_r H_m^\ominus$ 数值却有明显区别。根据化学热力学原理, 碳酸盐分解产物中的气体分子数相同, 所以反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 数值变化不大, 热分解温度主要受 ΔH 的影响。根据离子极化理论, 电荷高、半径小、电子数多的金属阳离子表现出更强的极化力, 其强的电子吸引作用使得 CO_3^{2-} 中氧原子的电子云偏向金属阳离子而远离C(IV), C—O键能被削弱。当分解反应发生时, 断裂C—O键所需的能量减少, ΔH 数值降低。比较发现, 表1中碳酸盐的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 数值顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{BaCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MnCO}_3 > \text{PbCO}_3 > \text{Ag}_2\text{CO}_3$, 该顺序与金属阳离子的极化力顺序恰好相反, 说明金属离子极化力影响C—O键能的猜想是合理的。利用 $T = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus$ 计算反应在生成气体为标准压强下的分解温度, 所得数值与实验值基本相符。因此, 同种类的含氧酸盐的热分解温度与金属阳离子的极化力有关: 金属离子的极化力越大, 盐的热分解温度越低, 此结论与事实相符, 与教材^[9,10]、文献^[6-8]中的观点一致。金属阳离子的极化力可通过离子势($\phi = Z/r$, Z 金属阳离子所带电荷, r 为半径)进行定量评价, 离子势越大, 则极化力越强。关于金属阳离子离子势的计算及其对含氧酸盐热稳定性的影响, 已有文献报道^[11,12], 本文不再赘述。

需要指出的是, 利用化学热力学定律计算得到的 $T_{\text{计算值}}$ 与 $T_{\text{测量值}}$ 存在一定的偏差, 导致该偏差的原因可能是: (1) 碳酸盐热分解是可逆反应, 升温过快将使分解反应的进行“滞后”, 体系处于非平衡状态, 造成测得的分解温度偏高; (2) 理论计算得到的 $T_{\text{计算值}}$ 是产物中 CO_2 气体为标准压强时的温度, 而实验测量时空气中 CO_2 的分压远远小于标准压强, 导致分解反应提前发生, 测得的分解温度偏低。尽管如此, $T_{\text{计算值}}$ 与 $T_{\text{测量值}}$ 的偏差均小于5%, 且变化趋势相同。因此, 利用化学热力学基本原理解释含氧酸盐热分解规律是可行的。为了保证数据的可靠性, 本文后面对其他分解温度的讨论均以计算值为参考标准。

2.2 硫酸盐

硫酸盐受热分解时, 金属阳离子夺取硫酸根中的氧原子生成相应的金属氧化物和 SO_3 。按反应方程式 $\text{MSO}_4(\text{s}) = \text{MO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$ 计算得到的部分硫酸盐的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和热分解温度列于表2。与碳酸盐相似, 各种硫酸盐热分解反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 数值相差不大, 这是由于分解产物中 SO_3 气体分子数相同的缘故; $\Delta_r H_m^\ominus$ 数值的变化趋势与金属阳离子的极化力相关。硫酸盐分解产物中的气体分子数目与碳酸盐相同, $\Delta S_{\text{硫酸盐}}$ 与 $\Delta S_{\text{碳酸盐}}$ 相比, 数值略有上升。硫酸盐的中心原子S(VI)比C(IV)具有更高的电荷, S(VI)具有更强的极化力, 能够更好地抵抗金属阳离子对氧原子的极化作用, S—O键的键能被削弱的程度降低。因此, 在金属阳离子相同的情况下, S—O的键能要强于C—O键能, 硫酸盐热分解的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 明显大于碳酸盐, 热分解温度 $T_{\text{硫酸盐}} > T_{\text{碳酸盐}}$ 。

与碳酸盐不同的是, 硫酸盐受热分解时产生的 SO_3 具有较强的氧化性且易受热分解。经计算可知, 反应 $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 98.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, SO_3 的分解温度为1052 K

(779 °C, 与实验值770 °C相近)。因此,可推测当金属阳离子极化力较强,硫酸盐热分解温度低于SO₃的热分解温度1052 K时,分解产物中应只有SO₃气体;若金属阳离子的极化能力较弱,硫酸盐热分解生成SO₃的温度高于1052 K,SO₃会发生进一步的分解。另外,若金属阳离子具有还原性,则生成的金属氧化物会被进一步氧化。

表2 部分硫酸盐热分解反应温度的计算值与测量值以及实际分解产物

硫酸盐	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$T_{\text{计算值}} / \text{K}$	$T_{\text{测量值}} / \text{K}$	实际分解产物
Na ₂ SO ₄	577.2	182.24	3167	—	—
BaSO ₄	529.49	174.8	3029	—	—
CaSO ₄	403.9	189.29	2060	1648	CaO、SO ₂ 、O ₂
Ag ₂ SO ₄	289.1	177.7	1629	1358	Ag、SO ₃ 、SO ₂ 、O ₂
MnSO ₄	284.4	204.5	1391	1115	MnO、MnO ₂ 、SO ₃ 、SO ₂ 、O ₂
FeSO ₄	260.8	210.1	1241	920	Fe ₂ O ₃ 、SO ₃ 、SO ₂
CuSO ₄	218.4	190.2	1148	950	CuO、SO ₃ 、SO ₂ 、O ₂
Al ₂ (SO ₄) ₃	190.9	194.0	984	1015	Al ₂ O ₃ 、SO ₃

为了验证以上推测,我们测量了部分常见硫酸盐的热分解产物和分解温度,并列于表2。实验发现,金属阳离子极化力较强的硫酸铝热分解温度为1015 K,与计算值984 K相近,偏差仅为3.2%。由于分解温度低于SO₃的热分解温度1052 K,所以分解产物中只有SO₃气体,实验所得分解产物与理论分析结果一致。实验还发现,金属阳离子极化力较弱的CaSO₄的分解产物为CaO、SO₂和O₂,而CuSO₄的分解产物有CuO、SO₃、SO₂和O₂。显然,两种盐的热分解过程中SO₃会发生进一步的分解,但分解程度却不相同。这可解释为SO₃的热分解反应在一定温度范围内是可逆的。化学热力学原理规定,当反应的 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,即 $T > (\Delta H - (-40))/\Delta S$ 时,方可近似地认为反应完全正向进行。对于反应 $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$,当其 $\Delta G < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,温度须高于1478 K。从表2中各硫酸盐的热分解温度计算值可知,Na₂SO₄、BaSO₄、CaSO₄的热分解温度计算值均高于1478 K,所以它们的分解产生SO₃会完全分解为SO₂和O₂。而CuSO₄的热分解温度计算值高于1052 K,低于1478 K,所以CuSO₄分解产生的SO₃只能发生部分分解。

如表2所示,除硫酸铝外,其他硫酸盐分解温度的测量值均明显低于各自的计算值。基于上述分析,当Na⁺、Ca²⁺、Ba²⁺等金属阳离子极化力较弱时,其硫酸盐的热分解温度较高,会使得SO₃气体完全分解。例如,反应 $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 可视为 $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_3$ 和 $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 的耦合。耦合后总反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 493.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 280.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,反应温度为1759 K。由于SO₃的进一步分解,增加了产物中气体分子数目,使得反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 增大,耦合后总反应的温度明显降低。考虑到实验测量过程中,空气中O₂和SO₂的分压均小于标准压强,根据等温方程,实际分解温度会略有降低,这一结论与硫酸钙的实际分解温度1648 K相符合。同理也可解释硫酸铜分解温度的测量值低于其计算值。

需要特别说明的是Ag₂SO₄、MnSO₄和FeSO₄的热分解反应。虽然Ag₂SO₄分解温度的计算值为1629 K,大于SO₃的完全分解温度1478 K,但实验发现,分解产物中仍存在SO₃分子,说明过程中SO₃并未完全分解。这是因为Ag₂SO₄分解产生的Ag₂O更不稳定,反应 $\text{Ag}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus = 66.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Ag₂O的分解温度为468 K,远低于SO₃的分解温度。因此,Ag₂SO₄热分解反应与Ag₂O热分解反应首先耦合,总反应 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ag} + \text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2$ 温度降低至1310 K,处于1052–1478 K之间。因此Ag₂SO₄热分解反应的最终产物有Ag、SO₃、SO₂、O₂,Ag₂O发生了完全分解而SO₃只发生了部分分解。

由计算可知,FeSO₄中Fe²⁺在1241 K时可夺取硫酸根的氧原子生成FeO和SO₃。由于FeO具有还原

性, SO_3 具有氧化性, 二者之间会进一步发生氧化还原反应。反应 $2\text{FeO} + \text{SO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -181.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = -42.68 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 反应在温度低于4248 K时均可发生。而且该氧化还原反应在分解温度1241 K下的 ΔG 远远小于 $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可正向进行完全。耦合后总反应 $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 340.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 377.423 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 反应温度901 K, 低于1052 K, SO_3 不分解。该结论与实验事实相符, 分解温度的测量值为920 K, 误差仅为2%。

实验发现, MnSO_4 的热分解产物有 MnO 、 MnO_2 、 SO_3 、 SO_2 、 O_2 , 说明氧化还原反应进行得并不完全, 且分解过程中 SO_3 发生了部分分解。这是因为, 反应 $\text{MnO} + \text{SO}_3 = \text{MnO}_2 + \text{SO}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -35.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = -15.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 反应在温度低于2352 K时均可发生。但是由于该氧化还原反应在 MnSO_4 热分解温度1391 K下的 ΔG 为 $-14.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该数值远大于 $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的界限, 所以反应并不能进行完全。另外, 即使我们假设 MnO 与 SO_3 的氧化还原反应进行完全, 计算得到的总反应 $\text{MnSO}_4 = \text{MnO}_2 + \text{SO}_2$ 的发生温度为1313 K, 处于1052–1478 K之间。所以, MnSO_4 的热分解过程除了产物间的不完全的氧化还原反应, 还有 SO_3 的部分分解反应, 该结论与实验所得结果相符。

总之, 硫酸盐的热分解温度依然受金属离子的极化力影响, 但分解产物却复杂多变, 大致可分为:

- 1) 阳离子为极化力较弱的碱金属或碱土金属, 盐的分解温度高于1478 K, 产生的 SO_3 会进一步完全分解, 分解产物为金属氧化物、 SO_2 和 O_2 , 例如 CaSO_4 。
- 2) 阳离子为较低价态过渡金属, 盐的分解温度处于1052–1478 K之间, 产生的 SO_3 会发生部分分解, 分解产物有金属氧化物、 SO_3 、 SO_2 和 O_2 , 例如 CuSO_4 。
- 3) 阳离子为较高价态的金属, 盐的分解温度低于1052 K, 直接分解成金属氧化物和 SO_3 , 例如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。
- 4) 如果分解产生的金属氧化物在低于盐的分解温度下即可分解时, 则金属氧化物的分解反应会与盐的分解反应同时发生, 二者耦合使得总反应温度明显降低。
- 5) 如果产生的金属氧化物具有还原性, 则会与 SO_3 气体发生氧化还原反应, 氧化还原反应进行得是否完全与该反应在盐的分解温度下的 ΔG 相关。

需要注意的是, 有些硫酸盐会同时存在上述两种情况, 例如 Ag_2SO_4 同时存在情况2)和4), MnSO_4 同时存在情况2)和5)。

2.3 硝酸盐与氯酸盐

由于硝酸盐的酸酐 N_2O_5 在47 °C即可完全分解, 大多数硝酸盐的分解产物为金属氧化物、 NO_2 和 O_2 。金属氧化物若不稳定或具有还原性, 则会发生进一步的分解或被 O_2 氧化。多数硝酸盐的热分解情况与硫酸盐相似, 此处不再赘述。

与碳酸盐、硫酸盐不同的是, 硝酸盐具有氧化性, 在较高温度下N(V)原子可能会夺取O原子的电子生成亚硝酸盐和 O_2 。因此, 极化力较弱的硝酸盐的热分解形式需要进一步讨论。我们通过比较具有不同阳离子极化力的硝酸锂和硝酸钾的分解情况加以说明。二者两种形式的分解温度计算值列于表3。极化力较弱的 K^+ 夺取 NO_3^- 中O的温度高于 NO_3^- 中N(V)夺取O的电子的温度, 所以分解过程中优先发生 NO_3^- 自身的氧化还原, 生成亚硝酸盐和 O_2 。由于 Li^+ 的半径较小, 极化力较强, 其夺取 NO_3^- 中氧原子的温度低于 NO_3^- 自身的氧化还原温度, 所以 LiNO_3 的热分解过程中优先生成 Li_2O 、 NO_2 、 O_2 。该结论与教材中给出的相应硝酸盐的实际分解产物一致。

氯酸盐的酸酐 Cl_2O_5 极不稳定, 很快分解为 Cl_2 和 O_2 , 因此氯酸盐热分解反应可写为: $\text{M}(\text{ClO}_3)_2 =$

表3 部分碱金属硝酸盐两种热分解方式的热力学数据比较。

硝酸盐	$2\text{MNO}_3 = \text{M}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$			$\text{MNO}_3 = \text{MNO}_2 + 1/2\text{O}_2$			实际产物
	$\Delta_r H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T/K	$\Delta_r H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T/K	
LiNO_3	434.5	440.4	987	110.7	108.6	1019	$\text{Li}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
KNO_3	694.0	410.8	1689	124.8	121.6	1026	$\text{KNO}_2 + \text{O}_2$

$\text{MO} + \text{Cl}_2 + 5/2\text{O}_2$ 。与硝酸盐相似, 氯酸盐也具有氧化性, 金属离子极化力较弱的氯酸盐也可能发生自身的氧化还原反应 $2\text{MClO}_3 = 2\text{MCl} + 3\text{O}_2$ 。另外, 氯酸盐的中心原子 Cl(V) 为中间氧化态, 高温下也可发生歧化反应 $4\text{MClO}_3 = \text{MCl} + 3\text{MClO}_4$ 。所以, 氯酸盐的热分解反应有上述三种方式, 分别为生成金属氧化物、自身氧化还原和自身歧化。若金属阳离子的极化力较强, 则以生成金属氧化物的方式分解, 产物除金属氧化物外, 还有 Cl_2 和 O_2 , 遵循前述的含氧酸盐热分解产物的一般规律, 例如 $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ 。而极化力较弱的 Na^+ 、 K^+ 的氯酸盐热分解情况较为复杂。我们以 KClO_3 为例讨论其三种方式的分解温度。如表4所示, KClO_3 以生成金属氧化物的方式分解时需要较高的温度, 而自身氧化还原或自身歧化的分解方式均可在低温下进行。事实上, KClO_3 确实存在两种分解方式: 在 MnO_2 做催化剂时, 以自身氧化还原的方式分解为 KCl 和 O_2 ; 无 MnO_2 存在时, 以自身歧化的方式分解为 KCl 和 KClO_4 。 KClO_3 两种分解方式的选择显然是由其反应动力学决定的, 本文不再做详细讨论。

表4 KClO_3 的三种热分解方式的热力学数据比较

分解反应方程式	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T/K
$2\text{KClO}_3 = \text{K}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + 5/2\text{O}_2$	433.9	544	> 798
$2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$	-77.6	494.6	任何温度
$4\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$	-144.1	-36.8	< 3916

2.4 硅酸盐与磷酸盐

硅酸盐与磷酸盐不具氧化性, 它们的酸酐 SiO_2 和 P_2O_5 皆为稳定的固体。根据上述几种盐的热分解规律, 我们推测硅酸盐与磷酸盐热分解产物为相应的金属氧化物和酸酐。表5中列出了几种常见的硅酸盐和磷酸盐热分解反应的热力学数据。可以看出, 硅酸盐和磷酸盐热分解反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 很小, 甚至有时为负值, 这使得盐的分解温度极高甚至不分解。

表5 几种常见硅酸盐和磷酸盐热分解反应的热力学数据。

硅酸盐	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T/K	磷酸盐	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T/K
Na_2SiO_3	230	2.7	85185	Na_3PO_4	362.4	-2.7	不自发
MgSiO_3	36.6	0.61	60000	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	157.0	2.0	78000
CaSiO_3	89.28	-2.36	不自发	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	237.0	-2.4	不自发

表6中给出了不同种类的钠盐和钙盐分解反应的热力学数据。硅酸盐的中心原子 Si(IV) 的电荷与 C(IV) 相同, 比 S(VI) 低, 半径大于 C(IV) 和 S(VI) , 所以硅酸盐中 Si(IV) 的离子极化力小于 C(IV) 和 S(VI) 。相对于碳酸盐和硫酸盐, 硅酸盐的中心原子抵抗金属阳离子的极化力较弱, 热分解反应的 ΔH 数值相对较小。但是, 由于硅酸盐的热分解产物的 SiO_2 为固态物质, 产物中没有气体物质生成, 反应的 $\Delta S_{\text{硅酸盐}}$ 数值要远小于有气体物质生成的 $\Delta S_{\text{硫酸盐}}$ 、 $\Delta S_{\text{碳酸盐}}$ 数值。根据热分解温度 $T > \Delta H / \Delta S$, 尽管硅酸盐

表6 不同种类的钠盐和钙盐热分解反应的热力学数据

钠盐	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T/K	钙盐	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T/K
Na_2CO_3	323.0	153.9	2098	CaCO_3	179.2	160.2	1119
Na_2SO_4	577.2	182.24	3167	CaSO_4	403.9	189.29	2060
Na_2SiO_3	230	2.7	85185	CaSiO_3	89.28	-2.36	不自发
Na_3PO_4	362.4	-2.7	不自发	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	237.0	-2.4	不自发

的 ΔH 数值相对较小,但其 ΔS 的数值更小,使得其分解温度非常高甚至反应不能够正向进行。同理,磷酸盐的热分解产物中也没有气态物质,其热稳定性也非常高。比较硅酸盐与磷酸盐的热分解温度会发现,磷酸盐比硅酸盐更难分解,这是因为与Si(IV)相比,P(V)的半径更小,电荷更高,抵抗金属离子的极化的能力更强,使得磷酸盐热分解的 ΔH 数值高于硅酸盐,分解更困难。

3 结语

本文根据文献中对碳酸盐热稳定性的讨论推断出大多数含氧酸盐热分解反应的机理为:金属离子夺取含氧酸根的氧原子生成相应的金属氧化物和酸酐。具体分解产物与金属阳离子的极化力和还原性及酸酐的稳定性和氧化性有关。常见的含氧酸盐的热分解产物列于表7。

表7 常见含氧酸盐的热分解产物总结

含氧酸盐	阳离子特征	分解产物	举例
碳酸盐	—	金属氧化物 + CO_2	CaCO_3
	极化力弱	金属氧化物 + $\text{SO}_2 + \text{O}_2$	CaSO_4
硫酸盐	极化力较强	金属氧化物 + $\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	CuSO_4
	极化力强	金属氧化物 + SO_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	具有还原性	高价金属氧化物 + $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$	FeSO_4
硝酸盐	极化力弱	亚硝酸盐 + O_2	KNO_3
	极化力强	金属氧化物 + $\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
氯酸盐	极化力弱	氯化物 + O_2 或 氯化物 + 高氯酸盐	KClO_3
	极化力强	金属氧化物 + $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$

我们利用化学热力学基本原理分析了各种含氧酸盐的热分解温度以及产生特殊分解产物的原因。分析发现,含氧酸盐的热分解温度同时受金属离子极化力、含氧酸根中心原子极化力和分解产物中气体分子数目的影响。大致规律为:1) 同种含氧酸的不同金属盐,金属离子的极化力越大,盐的分解温度越低;2) 同种金属的不同含氧酸盐的热分解温度顺序为碳酸盐<硫酸盐<硅酸盐<磷酸盐;3) 当金属氧化物和酸酐的进一步分解温度或氧化还原反应发生的温度低于盐的热分解温度时,盐的分解和产物的再反应会同时发生,两种反应耦合导致盐的分解温度有一定程度的降低,例如硝酸盐、氯酸盐和部分硫酸盐(AgSO_4 、 MnSO_4)。

总之,本文利用归纳、对比的分析方法推测并验证了含氧酸盐热分解反应的机理。利用化学热力学基本原理分析总结了含氧酸盐热分解反应的规律。希望本文能够为高校无机化学的教学活动提供参考,能够为学生提供发现、解决问题的思路和方法,同时能够加强学生对热力学原理的理解和应用,强化学生对物质的外在表现由其内在结构决定这一规律的认知。

参 考 文 献

- [1] 赵国立, 许莹, 蔡艳青, 宋潘, 夏朋昭. 中国有色冶金, **2021**, 50 (3), 53.
- [2] 乔鑫. 当代化工研究, **2021**, No. 19, 160.
- [3] 严宣申. 化学教育(中英文), **1994**, No. 1, 42.
- [4] 朱存诚. 荆州师专学报(自然科学版), **1990**, No. 1, 65.
- [5] 鲁连芳. 铜仁师专学报(综合版), **2001**, No. 1, 47.

- [6] 吴春莲. 青海师专学报(自然科学), **2001**, No. 6, 37.
- [7] 戴长文. 科学通报, **1990**, 274.
- [8] 蒲生森, 冯继仁. 西北师范大学学报(自然科学版), **1992**, 28 (4), 77.
- [9] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [10] 严宣申, 王长富. 普通无机化学. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 2016.
- [11] 蒋玉香, 金漫漫, 乌凤岐. 辽宁师专学报(自然科学版), **2006**, No. 2, 16.
- [12] 江涛蒋, 辽川. 广州化工, **2022**, 50 (9), 189.